

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U. N° 1

**Oxydation par l'Anhydride sélénieux
de
divers composés éthyléniques**

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

**Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)**

présentée et soutenue le novembre 1937

PAR

Étienne DUPIN

Pharmacien

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. R. DELABY, *Président*.
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences*.
M. M. JANOT, *Maître de Conférences*.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552217_0049

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U. N° 1

Oxydation par l'Anhydride sélénieux
de
divers composés éthyléniques

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le novembre 1937

PAR

Étienne DUPIN

Pharmacien

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

JURY { MM. R. DELABY, *Président.*
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences.*
M. M. JANOT, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I. Membre de l'Institut.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I, Membre de l'Institut.	Pharmacie chimique.
GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMME-ET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
PICON, ☉ I.	Physique.
MASCRE, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I, et DÉLÉPINE, O. ✱, ☉ I, Membres de l'Institut.
GUERBET, ✱, ☉ I, PERROT, C. ✱, ☉ I., COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.,
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I. et TASSILLY, O. ✱, ☉ I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. BACH, ☉ I.	Microbiologie.
FLEURY, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
BEDÉL, ☉ I.	Minéralogie et Législation et Déontologie pharmaceutiques.
REGNIER, ☉ I.	Parasitologie,
CHARONNAT, ☉ I.	Chimie et Pharmacie Chimique.
JANOT	Pharmacie galénique et biologie végétale.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. X., travaux pratiques de 1 ^{re} année. . . .	Chimie générale et pharmaceutique.
X..., travaux pratiques de 2 ^e et 3 ^e années .	Chimie analytique.
X...	Micrographie.
X...	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I	Microbiologie.

Bibliothécaire en chef : M. GARNIER, ☉ A.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MONSIEUR RAYMOND DELABY
Professeur à la Faculté de Pharmacie
Chevalier de la Légion d'honneur.

*En témoignage de ma profonde et respec-
tueuse gratitude.*

A MONSIEUR RAYMOND CHARONNAT
Maître de Conférences à la Faculté

A MONSIEUR MAURICE-MARIE JANOT
Maître de Conférences à la Faculté

Hommage de respectueuse reconnaissance.

Oxydation par l'Anhydride sélénieux de divers composés éthyléniques

INTRODUCTION

Le problème que nous nous proposons d'étudier en abordant ces recherches, était tout d'abord celui de la préparation des cétones vinylées et celle des aldéhydes α - β -éthyléniques, à partir des alcools correspondants, soit respectivement les vinyl-alcoylcarbinols et leurs isomères primaires les alcools β -alcoylallyliques ; ces transformations n'ont été effectuées jusqu'ici par les réactifs oxydants habituels et dans des conditions bien définies, qu'avec des rendements médiocres, au plus moyens. Les dérivés carbonylés, aldéhydes et cétones non saturées étant susceptibles d'être les points de départ d'autres synthèses, nous voulions examiner s'il n'était pas possible d'améliorer cette étape de l'oxydation des dérivés hydroxylés correspondants, en nous servant d'anhydride sélénieux, réactif apparu depuis peu dans la technique de l'organicien.

Un premier essai d'oxydation du vinyléthyl-carbinol par l'anhydride sélénieux, essai pratiqué sans précautions spéciales, ayant à peine permis d'entrevoir la formation de vinyléthylcétone, il nous a paru diligent de mettre au point les conditions expérimentales optima de cette réaction, avant d'entreprendre la préparation des aldéhydes α - β -éthyléniques. Nous avons donc fait toute une série d'essais d'oxydations d'abord de l'alcool allylique, ensuite du géraniol peut-être plus sensible à l'action du réactif en raison de la présence des deux liaisons éthyléniques. L'intérêt de cette oxydation du géraniol ressort d'ailleurs davantage

si nous rappelons que cet alcool acyclique est considéré depuis les théories de READ [64] comme la substance clef se trouvant à l'origine de la formation d'un grand nombre de terpènes et de leurs dérivés. Nous avons bien obtenu au cours des essais entrepris sur ces deux composés de l'acroléine et du citral, mais en dépit des variations nombreuses des conditions où nous nous sommes placé, ce procédé à l'oxyde sélénieux ne s'est pas révélé plus rémunérateur que les méthodes courantes d'oxydation avec des réactifs moins coûteux ; ainsi nous n'avons pas cru devoir poursuivre l'étude de l'action de ce réactif sur les alcools primaires α - β -éthyléniques.

La bibliographie ayant révélé que l'anhydride sélénieux est surtout un réactif de choix pour oxyder des chaînons hydrocarburés et en particulier les CH_3 et les CH_2 activés par le voisinage de groupements électronégatifs, ou de doubles liaisons, et d'autre part la question du Myrcénol, alcool primaire ou secondaire correspondant au Myrcène restant en suspens, depuis les recherches de BARBIER, SEMMLER, ENKLAAR, etc... exposées en détail plus loin, nous avons pensé que l'oxyde sélénieux nous permettrait peut-être d'apporter quelques lumières à ce problème encore discuté. En effet nous pouvons conclure de nos recherches qu'il existe un myrcénol, un myrcénal, et une myrcénone, dont les constitutions ont été établies, constitution différente en ce qui concerne le myrcénol, de celle suggérée précédemment dans la littérature.

De ce rapide exposé découle le plan de notre travail :

PREMIÈRE PARTIE : *Données rétrospectives relatives à l'action de l'anhydride sélénieux sur les composés organiques.*

DEUXIÈME PARTIE : *L'anhydride sélénieux, réactif d'oxydation en chimie organique.*

TROISIÈME PARTIE : *Oxydation de l'alcool allylique.*

QUATRIÈME PARTIE : *Action de l'anhydride sélénieux sur le géraniol.*

CINQUIÈME PARTIE : *Produits d'oxydation du myrcène.*

* * *

Avant de commencer l'exposé de ces travaux, je suis heureux de trouver ici l'occasion de dire à M. le Professeur R. DELABY, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, toute la gratitude que je lui garde pour l'inaltérable indulgence avec laquelle il m'a initié à la technique organique, et pour la constante bienveillance qu'il n'a cessé de manifester, en me dirigeant au cours de ces recherches. Qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance, et de mon affectueux et profond attachement.

* * *

Je prie MM. les Maîtres de Conférences R. CHARONNAT et M. M. JANOT qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse, et dont j'ai pu maintes fois apprécier la bienveillance à mon égard, de bien vouloir croire à mon dévouement et à mes sentiments de vive reconnaissance.

Je n'oublie pas enfin mes compagnons de travail dont la bonne humeur et la charmante camaraderie ont contribué à rendre très sympathique le séjour au laboratoire, et je les prie de trouver ici l'expression de ma très sincère amitié.

PREMIÈRE PARTIE

Données rétrospectives relatives à l'action de l'anhydride sélénieux sur les composés organiques.

L'anhydride sélénieux SeO_2 , bien que connu, étudié depuis fort longtemps, était resté jusqu'en 1931 complètement à l'écart des préoccupations des chimistes en tant que réactif oxydant utilisable dans les techniques de l'organicien.

Ce furent les travaux de RILEY et de ses collaborateurs qui attirèrent l'attention sur ses remarquables propriétés oxydantes. Déjà en 1931 [66] RILEY montra l'existence de ces propriétés et à partir de 1932 fut publiée toute une série de mémoires relative à son action sur des composés organiques les plus divers. D'autres chercheurs se servirent à leur tour de ce réactif, de sorte qu'à l'heure actuelle, l'anhydride sélénieux est un oxydant qui mérite d'être retenu dans certaines opérations de chimie organique, bien que le mécanisme et les règles prévisionnelles de son action soient encore imparfaitement déterminés.

Il était intéressant de connaître les raisons qui avaient poussé RILEY à s'attacher à l'étude systématique des propriétés oxydantes de l'anhydride sélénieux. La réponse à cette question nous est donnée dans un mémoire publié en juin 1932 par RILEY, MORLEY et FRIEND [68]. Nous ne pouvons mieux faire que de citer textuellement les auteurs : « ... Ces recherches ont été inspirées par l'étude de la tendance de l'ion sélénite à entrer dans les complexes cobaltiques. La facilité relative avec laquelle de bons rendements

de chlorure-sélénitopentamminocobaltique ont été obtenus indique que l'ion sélénite a peut-être aussi une tendance à réagir spécifiquement sur des composés organiques, car les ions cyanure et nitrite forment également avec facilité des ions complexes et ils réagissent aussi à basses températures sur des composés organiques ».

Interprétation de la réaction.

Le mécanisme de l'action oxydante de l'anhydride sélénieux n'est pas encore bien connu. Cette action est indiscutablement vigoureuse car de nombreux composés organiques stables et réagissant difficilement sont très rapidement attaqués à des températures assez élevées. Il est par contre surprenant que des composés instables et réagissant très facilement puissent prendre naissance dans un tel milieu.

Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer cette action spécifique de l'anhydride sélénieux :

Dans un mémoire publié avec H. J. EMELEUS [33] sur la réduction luminescente de l'oxyde sélénieux à haute température et sur l'étude spectrographique des flammes obtenues, RILEY a montré qu'il ne s'agissait pas d'une simple dissociation de l'oxyde, fournissant l'oxygène nécessaire à la combustion. En effet les flammes de diverses substances brûlant dans de la vapeur d'oxyde sélénieux fournissent des spectres caractéristiques du sélénium, et peut-être de son oxyde, mais non des substances subissant l'oxydation, alors que toutes ces substances binaires (carbone-hydrogène), et ternaires (carbone-hydrogène-oxygène) brûlent dans l'oxygène avec des flammes fournissant des spectres très caractéristiques.

Cette absence des caractéristiques normales des flammes quand on remplace l'oxygène nécessaire à une combustion par de l'oxyde sélénieux ne permet pas de préciser le mécanisme de l'action oxydante de ce réactif. Elle suffit cependant à prouver qu'il ne s'agit pas d'une simple dissociation

de l'oxyde. Dans ce cas en effet les bandes caractéristiques du sélénium devraient être simplement superposées au spectre normal des substances, et celui-ci ne devrait pas avoir disparu.

RILEY a pensé à la formation intermédiaire de composés séléniés, qui par élimination de sélénium fourniraient des produits d'oxydation. Il a pensé aussi à une action en deux étapes : la première consistant en un départ de deux atomes d'hydrogène activés, l'oxyde sélénieux agissant alors comme déshydrogénant ; la seconde en une addition d'oxygène. Cette addition d'oxygène devrait être très compliquée. Ceci et le fait que l'interprétation des réactions si variées de l'anhydride sélénieux exigerait la formation de nombreux types différents de composés intermédiaires, fait rejeter cette hypothèse, ou du moins suggère que cette formation des composés intermédiaires n'est pas une étape essentielle de la transformation.

Dans une conférence faite en 1934 [65] RILEY a conclu qu'il fallait plutôt chercher l'explication dans une propriété spécifique du sélénium lui-même ; et les remarques faites précédemment sur les spectres des flammes de combustion de substances très diverses dans la vapeur d'oxyde sélénieux, fournissent les bases d'une hypothèse plausible...

« L'absence complète de bandes caractéristiques de OH_2 , C, S ou N, indique que ce phénomène (spectre caractéristique du Sélénium et non des substances subissant l'oxydation) a quelque rapport avec la remarquable action oxydante de l'oxyde sélénieux. L'oxyde sélénieux possède la propriété de fournir aux composés organiques des atomes d'oxygène dans un état d'énergie très faible, peut-être leur état fondamental. Une telle hypothèse expliquerait la possibilité de préparer de nombreux composés relativement instables par cette méthode... »

Rappelons qu'on désigne par état fondamental, l'état de plus faible énergie par rapport aux états excités qui possèdent une énergie supérieure.

Technique des oxydations par l'anhydride sélénieux.

Il est difficile d'indiquer une technique générale *ne varietur* pour ce genre d'expériences, chaque composé se comportant d'une façon particulière. D'après les protocoles d'opérations publiés jusqu'ici, on fait varier, suivant les circonstances, la température, la concentration ou la pression.

La manipulation se borne parfois à un simple chauffage à une température et pendant un temps très variables suivant les composés, du réactif oxydant et de la substance à oxyder. Cette manière de procéder ne convient pas souvent à cause de la violence de la réaction qui peut provoquer la coupure de certaines molécules assez fragiles. Aussi fait-on appel dans ces cas à l'influence modératrice de solvants qui sont, ou bien tout d'abord un grand excès de la substance à oxyder, ou bien le plus souvent l'alcool éthylique, le xylène, l'acide acétique, et même parfois l'eau. Dans les cas contraires de réactions trop lentes ou incomplètes, l'autoclave a souvent apporté une aide précieuse.

Nous avons tenté dans la liste que nous avons dressée à la suite de ces généralités, de donner un aperçu de tous les essais d'oxydation par l'anhydride sélénieux que nous avons relevés dans la littérature. Nous nous sommes borné à indiquer dans ce résumé pour chaque expérience, la réaction typique, et les groupes activants qui déterminent la nature de l'oxydation ; de plus, nous avons tenu à faire ressortir, chaque fois que le cas s'est présenté, l'influence particulière sur les produits résultant de l'oxydation, du choix du solvant, des quantités relatives de matières premières, ou bien du type de technique adopté.

Récupération de l'anhydride sélénieux.

Cette récupération peut aisément se faire au laboratoire à partir du sélénium précipité au cours des expériences.

Deux manières de procéder sont notamment possibles :

1^o Combustion du sélénium dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs nitriques par barbotage préalable dans un flacon laveur contenant de l'acide nitrique concentré. La combustion est réalisée dans un tube en verre Pyrex de 1 m. de long et de 3 cm. de diamètre, le sélénium étant contenu dans une nacelle de porcelaine placée près de l'extrémité du tube où arrive le gaz. Le courant d'oxygène entraîne l'oxyde formé qui vient se déposer sur les parois froides du tube.

2^o Dissolution du sélénium dans de l'acide nitrique concentré, évaporation à sec, et sublimation du résidu. Cette méthode convient mieux pour la pratique du laboratoire.

Cette récupération doit être faite avec un minimum de prudence, car un mélange contenant du sélénium et une trace de matière organique est susceptible d'exploser s'il est chauffé trop fortement en présence de certains oxydants, y compris l'oxygène gazeux.

C'est ainsi que RILEY dans un de ses mémoires publiés en collaboration avec ASTIN et NEWMAN [6] signale une explosion produite à son laboratoire par une combustion trop rapide de sélénium vitreux précipité dans une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde en glyoxal.

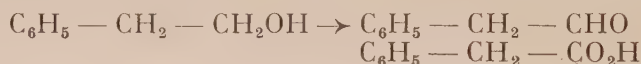
Il est donc bon avant de tenter la récupération de l'hydride sélénieux, de chauffer doucement le sélénium à l'air, jusqu'à élimination complète de toute substance organique.

RÉSULTATS DE L'ACTION OXYDANTE DE L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

Oxydation d'un groupement fonctionnel carbure saturé et de ses groupements fonctionnels oxygénés dérivés.

Primaire $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}$

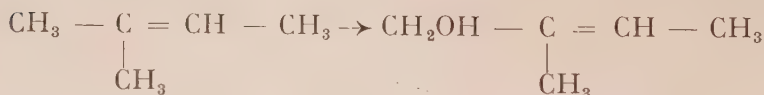
1° **Alcool phényléthylrique** [2] [30] donne peu d'aldéhyde phénylacétique, et de l'acide phénylacétique en assez grosse quantité



De cette réaction on peut déduire que l'activation n'est pas nécessaire quand le groupement fonctionnel est déjà oxygéné.

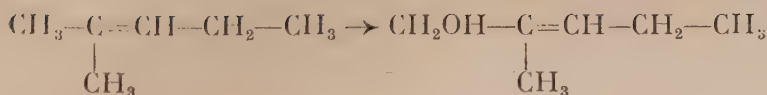
I. — ACTIVATION PAR UN GROUPEMENT CARBURE ÉTHYLÉNIQUE.

2° **Méthyl-2-butène-2** [42] donne le méthyl-2-butène-2-ol-1



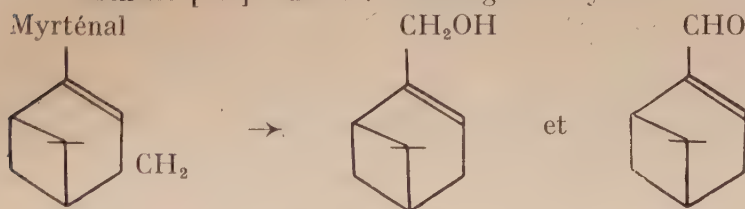
L'oxydation a lieu en milieu acétique. C'est donc l'acétate de méthyle-2-butène-2-ol-1 qui est obtenu avec un rendement de 12 %. L'alcool est obtenu par saponification de l'acétate.

3° **Méthyl-2-pentène-2** [43] donne le méthyl-2-pentène-2-ol-1



L'oxydation est également effectuée en milieu acétique.

4° **α -Pinène** [32] fournit un mélange de Myrténol et de Myrténal



5° **Nopinène** [2] [28] [30]. On obtient en opérant en présence d'un excès de carbure un mélange de Pinocarvone et de Pinocarvéol.

6° **α -Phellandrène** [15] donne l'aldéhyde cuminique. Il y a déshydrogénation en plus de l'oxydation.



7° **Pipéritone** [15] donne du thymol. Cette réaction constitue une exception car il s'agit d'une isomérisation et non d'une oxydation.



II. — ACTIVATION PAR UN GROUPEMENT FONCTIONNEL ALCOOL.

8° **Alcool éthylique** [6] qui fournit du glyoxal et du sélénite d'éthyle, mais seulement en opérant sous pression

ou à une température de l'ordre de 230°. Ce solvant est donc utilisable pour modérer certaines réactions effectuées à la pression ordinaire.

III. — ACTIVATION PAR UN CARBONYLE.

a) *D'une cétone* :

9° **Acétone** [68] conduit au méthylglyoxal.

10° **Méthyléthylecétone** [68] donne de l'éthylglyoxal.

11° **Acétophénone** [68] fournit du phénylglyoxal.

b) *D'un aldéhyde* :

12° **Acétaldéhyde** [68] se transforme en glyoxal.

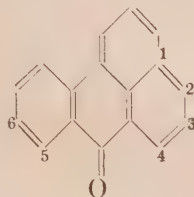
13° **Paraldéhyde** [68] fournit également du glyoxal.

IV. — ACTIVATION PAR UN CARBOXYLE LIBRE OU ESTÉRIFIÉ.

14° **Anhydride acétique** [61] donne de l'acide glyoxylique.

V. — ACTIVATION PAR UN ARYLE.

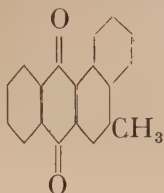
15° **Méthyl-2- ou 6-benzanthrone** [61] fournit en opérant en milieu aqueux le Benzanthrone-aldéhyde-2-ou-6



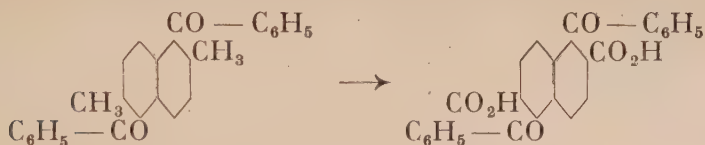
Benzanthrone

16° **Méthyl-2-benzanthrone** [61] en employant le Nitrobenzène comme solvant fournit l'acide : Benzanthrone-2-carbonique.

17° **Méthyl-5-naphtanthraquinone** [61] donne le Naph-
tanthraquinone-aldéhyde et acide-5.

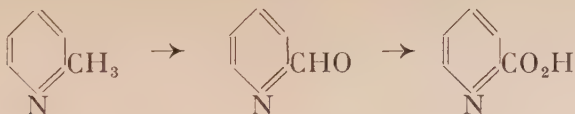


18° **Dibenzoyl-1-5-diméthyl-2-6-naphtalène** [61] donne
l'acide dibenzoyl-1-5-naphtalène-dicarbonique-2-6



VI. — ACTIVATION PAR UN HÉTÉROARYLE.

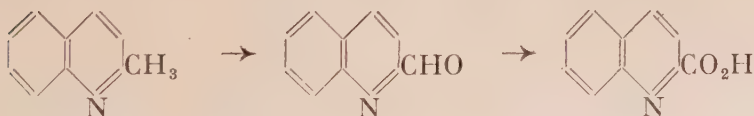
19° α -**Picoline** [46] fournit l'acide α -Picolinique et des
traces d'aldéhyde correspondant



20° β -**Picoline** [46] s'oxyde en acide nicotinique.

21° $\alpha\alpha'$ -**Lutidine** [46] donne l'acide $\alpha\alpha'$ -dipicolinique.

22° α -**Quinaldine** [46] [54] fournit l'aldéhyde α quino-
léique et l'acide α quinoléine-carbonique ou acide quinal-
dique



VII. — OXYDATION D'UN GROUPEMENT FONCTIONNEL
DÉRIVÉ HALOGÉNÉ.

Deux cas ont été signalés dans la littérature. L'activation est due à un groupement aryle.

23° Chlorure de benzyle [37] conduit à l'aldéhyde benzoïque.

24° Bromure de p-nitrobenzyle [37] donne de l'aldéhyde p-nitrobenzoïque.

Secondaire $\text{CH}^2 \rightarrow \text{CHOH} \rightarrow \text{CO}$

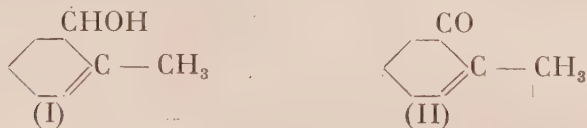
25° Menthol [2] [30] donne de la menthone



Nous trouvons encore ici un cas où l'activation n'est pas nécessaire, le groupement fonctionnel étant déjà partiellement oxydé. La menthone elle-même peut à son tour subir l'oxydation (voir plus loin : activation par un carbonyle).

I. — ACTIVATION PAR UN GROUPEMENT FONCTIONNEL
ÉTHYLÉNIQUE.

26° Δ -1-Méthylcyclohexène [85]. La nature des produits d'oxydation dépend du solvant. En milieu alcoolique ou acétique les produits principaux sont respectivement l'éther oxyde éthylique et l'acétate de l'alcool (I).



Le dérivé obtenu est toujours mélangé d'une faible proportion de la cétone (II). En solution dans l'eau, on obtient

bien un mélange de l'alcool (I) et de la cétone (II), mais la cétone y domine très nettement.

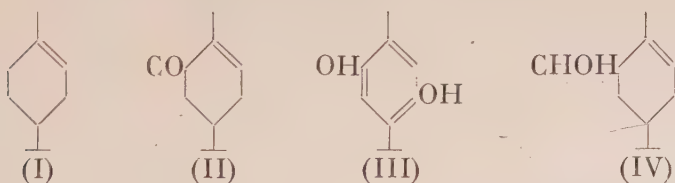
27° **Éthyl-1-cyclohexène-1** [42]. L'oxydation qui se fait en milieu acétique fournit l'acétate d'éthyl-1-cyclohexényle-6 qui, par saponification, donnera l'éthyl-1-cyclohexénol-6



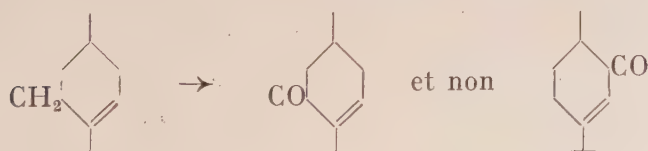
28° **Méthyl-3-pentène-2** [43]. Cette réaction a été effectuée comme la précédente et donne le méthyl-3-pentène-2-ol-4.

29° **Nonènes-3 et 4** [44]. L'oxydation des nonènes n'a pas permis d'isoler des nonénols purs, vraisemblablement parce que les deux groupes CH_2 en α de la double liaison sont attaqués.

30° **Carvomenthène**. L'oxydation de ce terpène (I) a été réalisée par plusieurs auteurs. BORGWARDT et SCHWENK [15] et ALLARD [1] [2] ont obtenu la carvotanacétone (II). ALLARD a de plus isolé la thymohydroquinone (III). Plus récemment TABUTEAU [78] en utilisant comme solvant l'acide acétique a montré la formation à côté de la carvotanacétone, du carvotanacétol (IV).



31° Δ_3 **Menthène** [15] donne la Δ_3 Menthénone-5 et non la Δ_3 Menthénone-2 que l'on pouvait aussi prévoir.



II. — ACTIVATION PAR UN GROUPEMENT FONCTIONNEL ALCOOL.

32° **Alcool propylique** [6] fournit en réalisant l'oxydation sous pression du sélénite de propyle, et en opérant simplement à reflux une petite quantité de méthylglyoxal.

33° **Alcool butylique** [6] fournit de la même façon du sélénite de butyle insuffisamment stable pour pouvoir être purifié et des traces d'éthylglyoxal.

III. — ACTIVATION PAR UN CARBONYLE.

a) *D'une cétone :*

34° **Diéthylcétone** [68] donne du méthyléthylglyoxal.

35° **Propiophénone** [68] pareillement, on aboutit au phénylméthylglyoxal



36° **Cyclopentanone** [68] conduit à la cyclopentane-1-2-dione.



37° **Cyclohexanone** [68] donne la cyclohexane-dione-1-2.

38° **Camphre** [1] [2] [36] se transforme en camphoquinone.

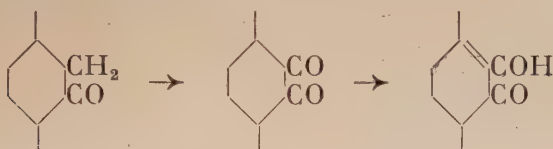


39° **Bornéol** [2] [30] s'oxyde également en camphoquinone. Il y a vraisemblablement d'abord transformation du CHO (groupe déjà oxygéné) en CO, et l'on retombe alors dans le cas de la réaction précédente.



40° **Acétylacétone** [60] fournit du tricétopentane.

41° **Menthone** [2] [68]. Il y a d'abord formation d'une dicétone α qui s'énolise ensuite en formant le diosphénol ou camphre de Bucco.



b) *D'un aldéhyde :*

42° **Aldéhyde propylique** [68] est oxydé en méthylglyoxal.

43° **Aldéhyde butylique** [68] donne de l'éthylglyoxal.

IV. — ACTIVATION PAR UN CARBOXYLE.

44° **Malonate d'éthyle** [6] [58] conduit au mésoxalate d'éthyle.

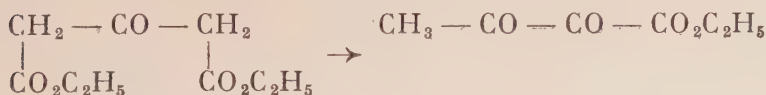


45° **d-Tartrate d'éthyle** [7] s'oxyde en d-cétohydroxysuccinate d'éthyle.



46° **Lactate d'éthyle** [7]. On isole des traces de pyruvate d'éthyle.

47° **Acétone dicarbonate d'éthyle** [5]. Le produit de la réaction est l' α - β -dicétobutyrate d'éthyle, formé sans doute par hydrolyse et décarboxylation de l' α - β -dicétoglutarate attendu.



L'activation est renforcée par la présence d'un carbo-nyle.

48° **Acétylacétate d'éthyle** [58] est également transformé en dicétobutyrate d'éthyle, sans réactions secondaires.

49° **Malate d'éthyle** [5].

$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Les produits d'oxydation varient avec la concentration en réactif.

Avec un excès d'ester, il y a formation de dicétosuccinate d'éthyle : $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et d'un peu de fumarate d'éthyle $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Avec un excès d'anhydride sélénieux, on obtient de l'acide oxalique et du mésoxalate acide d'éthyle $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO}_2\text{H}$.

V. — ACTIVATION PAR DES ARYLES.

Dans les exemples cités dans la littérature, l'activation est provoquée par deux aryles.

50° **Diphénylméthane** [1] [37] [61] donne de la Benzophénone.

51° **Dibenzyle** [5] fournit du Benzile et du Stilbène
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$
 $+ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$.

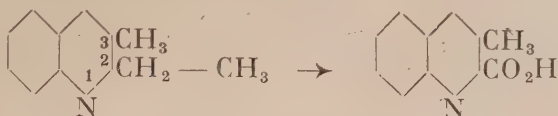
52° **Fluorène** [1] [2] [61] est transformé en Fluorénone.



53° **Benzyl-2-Benzanthrone** [47]. Le produit d'oxydation est la Benzoyl-2-benzanthrone.

VI. — ACTIVATION PAR UN HÉTÉROARYLE.

54° α -Ethyl- β -méthylquinoléine [46] conduit à l'acide 3-méthylquinoléine-2 carbonique.



L'oxydation primitive de l'éthyle en $\text{CO} - \text{CH}_3$ se poursuit alors avec dégradation de la chaîne.

VII. — ACTIVATION PAR UN ARYLE ET UN CARBONYLE.

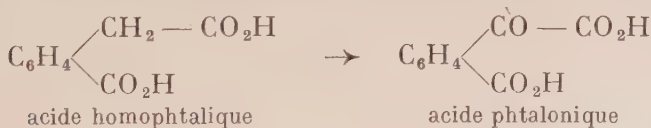
55° Phénylacétaldéhyde [68] s'oxyde en phénylglyoxal.

VIII. — ACTIVATION PAR UN ARYLE
ET UN CARBONYLE LIBRE OU ESTÉRIFIÉ.

56° Mandélate d'éthyle [5] fournit du Benzoylformiate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

57° Phénylacétate d'éthyle [5] donne également du Benzoylformiate d'éthyle.

58° Acides homophtaliques substitués [17] se transforment en acides phtaloniques correspondants



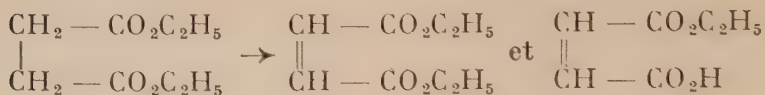
**Oxydation
entre deux groupements fonctionnels
carbure secondaire.**



Nous avons réuni ci-dessous trois expériences d'un autre type où l'oxydation correspond à une déshydrogénation

entre deux groupements secondaires contigus avec formation d'un groupement fonctionnel carbure éthylénique.

59° Succinate d'éthyle [6] donne du fumarate d'éthyle et du fumarate acide d'éthyle.



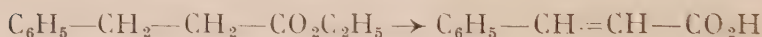
L'activation est due à deux carboxyles estérifiés.

60° Acétonylacétone [4] est oxydée avec formation de diacétyléthylène.



Les groupes activants sont ici deux carbonyles cétoniques.

61° β -Phénylpropionate d'éthyle [5]. Il y a formation de beaucoup de gaz carbonique, d'acide phénylpropionique et de seulement 8 % d'acide cinnamique.

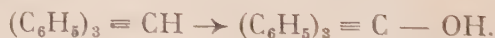


L'acide cinnamique et l'acide phénylpropionique sont obtenus par hydrolyse des produits de la réaction. Cette hydrolyse est nécessaire car le phénylpropionate et le cinnamate d'éthyle ont des points d'ébullition trop voisins pour permettre une bonne séparation par distillation.

L'oxydation est activée dans ce cas par un aryle et un carboxyle estérifié.



62° Triphénylméthane [37]. La réaction donne du Triphénylcarbinol.



Seul cas envisagé jusqu'ici, à notre connaissance, d'un groupement fonctionnel carbure saturé tertiaire : trois aryles contribuent à l'activation du groupement oxydé.

Oxydation de groupements fonctionnels non saturés.

Ethyléniques.

63° Ethylène [67] s'oxyde en Glyoxal.

64° Propylène [67] donne du Méthylglyoxal.

65° Stilbène [5] [6] conduit au Benzile.



66° Tétraphényléthylène [61] n'est pas oxydé.

L'oxydation ne pourrait avoir lieu que par rupture à l'endroit de la double liaison avec production de benzo-phénone.

Acétyléniques.

67° Acétylène [67] est oxydé en Glyoxal.

68° Phénylacétylène [81] n'est pas oxydé. Même remarque que pour le tétraphényléthylène.

69° Heptyne-1 [83] donne l'Heptyne-1-ol-3.



70° Octyne-1 [83] conduit à l'Octyne-1-ol-3.

71° Phénylméthylacétylène [84]. Il nous a paru intéressant de citer les explications de TRUCHET au sujet de cette réaction qui constitue un cas assez particulier :

« ... Une solution alcoolique contenant 1 mol. de SeO_2 et 2 molécules de Phénylméthylacétylène reste limpide même après 10 h. d'ébullition.

— Le liquide obtenu traité par une solution étendue de soude donne un abondant précipité de Se et après extraction à l'éther, on isole à côté de 50 % de carbure inaltéré une faible quantité (10 à 12 %) de propiophénone : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

— Il n'y a donc pas eu d'oxydation, mais addition de SeO_2 sur la triple liaison, avec formation d'un complexe, stable en milieu acide ou neutre, qui se décompose en milieu alcalin avec hydratation de la molécule acétylénique... »



72° **Phényléthylacétylène** [84]. Le second substituant étant ici $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$, il y a oxydation rapide en α par rapport à la triple liaison, comme pour l'heptyne, avec formation de l'alcool acétylénique secondaire correspondant $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

73° **Tolane** [61]. Il y a formation de benzile



Curieuse remarque : l'oxygène s'ajoute à ce carbure disubstitué de la même façon qu'il se fixe sur l'acétylène, tandis qu'il ne se fait aucune addition dans le cas du carbure monosubstitué, le phénylacétylène.

Divers.

Nous avons groupé dans ce paragraphe les quelques réactions ne rentrant pas dans les catégories précédentes.

74° **Cholestérol** [55]. Il n'y a pas d'oxydation ; la longue chaîne latérale n'est pas coupée ; seule la double liaison du cholestérol se déplace avec formation de métacholestérol, sans la moindre formation de cétone comme dans le cas des composés terpéniques.

75° **Anthracène** [5] [61]. Comme avec beaucoup d'autres oxydants on obtient de l'antraquinone.

76° **Phénanthrène** [6] donne de la Phénanthrènequinone.

77° **Esters Tartriques** [7]. Le tartrate de méthyle fournit un peu de fumarate de méthyle.

Avec les tartrates de butyle et d'amyle il se forme des substances se décomposant à la distillation.

78° **Aniline** [5]. Cette base fournit un composé sélénié qui est vraisemblablement le sel d'aniline de l'acide méthyl-sélénonique.

Cette constitution n'a pu être confirmée par suite de l'instabilité de ce composé.

79° **Cyanure de benzyle** [1] [2]. Le cyanure de benzyle qui se forme très probablement pendant la réaction est hydraté et on ne recueille finalement que de l'acide benzoïque en assez grosse quantité.

80° **Chalcones et flavanones** [53]. Leur oxydation par l'anhydride sélénieux a conduit aux flavones.

DEUXIÈME PARTIE

L'anhydride sélénieux, réactif d'oxydation en chimie organique.

L'anhydride sélénieux SeO_2 , se présente sous forme de masses cristallines blanches, ou de belles aiguilles translucides. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et se sublime sans fondre en émettant une vapeur jaune pâle.

Il forme avec l'eau l'acide sélénieux SeO_3H_2 , et avec les alcalis des sélénites. Nous venons de voir son action oxydante sur de nombreux composés organiques.

Des réducteurs très variés peuvent aussi en libérer le sélénium : en solution acide et à chaud, l'hydrazine et ses sels, l'hydroxylamine, l'anhydride sulfureux, le chlorure stanneux ; en solution alcaline, l'acide hypophosphoreux. Certaines de ces réactions sont utilisées pour son dosage.

L'anhydride sélénieux que nous avons utilisé dans ce travail était un produit commercial étiqueté pur.

Nous en avons vérifié la pureté notamment par la perte de poids à 110° et par le dosage du sélénium.

1° Humidité.

La dessiccation de l'anhydride sélénieux a été étudiée méthodiquement par O. BLOT [13]. Diverses expériences à l'étuve lui ont montré que cet oxyde perdait assez rapidement environ 3 % de son poids en le chauffant à 110° , un peu plus lentement en ne dépassant pas 80° .

Des essais similaires effectués sur l'échantillon dont nous disposons nous ont donné des résultats différents. En effet,

une prise d'essai de 0,8512 d'anhydride sélénieux bien pulvérisé est portée dans un cristallisoir à l'étuve à 100-110° pendant 2 h. 30. Au bout de ce temps de chauffage la diminution de poids n'était que de 0,0012 gr., soit 0,14%.

L'oxyde sélénieux ayant fait l'objet des déterminations de O. BLOT n'était pas un produit industriel : il avait été obtenu au laboratoire.

. 2° Dosage du sélénium.

Nous avons appliqué la méthode classique [11] [49] qui consiste à réduire l'anhydride sélénieux par le gaz sulfureux en milieu acide. On peut utiliser soit un courant de gaz sulfureux, soit du bisulfite de sodium en milieu chlorhydrique. Nous avons opéré avec une solution concentrée d'anhydride sulfureux.

Technique. — 1,147 gr. d'anhydride sélénieux sont dissous dans 100 cc. d'eau. La solution est acidulée par 10 cc. d'acide chlorhydrique, et la précipitation par l'anhydride sulfureux se fait à la température du bain-marie. Le sélénium précipite rapidement en rouge, puis se transforme peu à peu en sa variété noire.

On maintient la solution au bain-marie jusqu'à ce que tout le sélénium soit rassemblé au fond du bécher en une couche noire. La solution doit sentir encore le gaz sulfureux. Après refroidissement et filtration sur un creuset en verre d'Iéna à fond poreux, le sélénium est lavé à l'eau jusqu'à ce que les liquides de lavage ne présentent plus la réaction des chlorures. Puis on sèche à l'étuve à 110°, et l'on pèse jusqu'à poids constant. Soit 0,807 gr. de sélénium, ce qui fait 70,35 % de Se. Se théorique 71,17 % d'où une erreur de 1,15 %.

Un second dosage de contrôle nous a donné des résultats à peu près équivalents.

Anhydride sélénieux pesé : 0,847

Se trouvé : 0,597

Donc, Se % : 70,48 — erreur : 0,96 %.

DOSAGE DU SÉLÉNIUM DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Nous aurons dans un des chapitres suivants concernant l'oxydation du Géraniol, l'occasion d'indiquer les dosages de Sélénium que nous avons effectués dans des complexes organiques séléniés.

Plutôt que de rapporter à ce moment la technique employée, il nous a paru préférable de rassembler dans ce chapitre tout ce qui avait trait au dosage du Sélénium.

Nous avons utilisé une méthode indiquée par CLARK [18]. La destruction de la matière organique se fait au bain-marie au moyen de 50 cc. de permanganate de potassium à 8 % et de 10 cc. d'acide nitrique concentré. On évapore à sec. Cette évaporation à sec est encore faite deux fois, après addition chaque fois de 10 cc. de la solution de permanganate et de 5 cc. d'acide nitrique. Finalement 80 cc. d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés au résidu, et la solution est portée à l'ébullition jusqu'à élimination du chlore et de l'acide nitrique. Après dilution, le sélénium est alors dosé comme précédemment par réduction au moyen de l'acide sulfureux.

Cette technique a été essayée sur des mélanges de géraniol et d'anhydride sélénieux, comportant des proportions de sélénium et de géraniol voisines de celles d'un sélénite de géranyle théorique $\text{SeO}_3 (\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2$ contenant 19,7 % de sélénium.

			Se trouvé	Se théorique	Erreur
1 ^{er} dosage	Géraniol..	0,6284	0,20 gr.		
	Anhydride sélénieux.	0,2885 soit :	21,81 %	22,35 %	2,41 %
2 ^e dosage	Géraniol..	0,6212	0,1927		
	Anhydride sélénieux.	0,273 soit :	21,54 %	21,69 %	0,69 %

TROISIÈME PARTIE

Oxydation de l'alcool allylique.

Afin de nous familiariser avec la technique de l'oxydation par l'anhydride sélénieux, nous avons tenu à reproduire une expérience déjà réalisée. Nous avons choisi à cause du rendement presque quantitatif en aldéhyde, l'oxydation de l'alcool benzylique décrite par ALLARD [2] [30].

Comme nous pensions avoir à entreprendre par la suite des oxydations sur de petites quantités de matières premières, l'opération n'a porté que sur :

Alcool benzylique	6 gr.
Anhydride sélénieux	3 gr.

que l'on chauffe progressivement au bain d'huile. Peu à peu le réactif oxydant se dissout. Un courant de gaz carbonique entraîne en même temps au fur et à mesure de sa formation l'aldéhyde formé, pour éviter une oxydation secondaire. De l'eau, de l'alcool benzylique non attaqué, et de l'aldéhyde benzoïque se condensent. L'eau est séparée par décantation. Le reste est fractionné au moyen d'une petite colonne Widmer, appareil employé couramment au laboratoire de M. le Professeur R. DELABY, et dont tous les chercheurs sont très satisfaits [88]. On obtient des têtes peu importantes, contenant un peu d'eau, puis de l'aldéhyde benzoïque.

Recueilli : 4,5 gr. de benzaldéhyde.

Eu égard aux faibles quantités mises en œuvre, le rendement de cette opération est donc assez satisfaisant.

Nous avons donc entrepris l'oxydation de l'alcool allylique, opération qui a été tentée de diverses façons :

- I. En opérant soit simplement à reflux, soit en distillant l'acroléine dès sa formation.
- II. En entraînant par un courant de gaz carbonique des vapeurs d'alcool allylique sur de l'oxyde sélénieux chauffé à des températures variables.
- III. En chauffant sous pression une solution d'anhydride sélénieux dans l'alcool allylique.

I. — Oxydation en phase liquide.

Dans la série d'opérations suivantes l'alcool allylique employé a été spécialement rectifié ; il bouillait entre 96 et 97° sous la pression atmosphérique. On rappelle que cet alcool forme facilement un hydrate composé de 72,3 parties d'alcool, 27,7 d'eau, et bouillant à 87°5 [87]. D'autre part la température d'ébullition de l'acroléine est de 52° sous la pression atmosphérique.

Les proportions relatives d'alcool allylique et d'anhydride sélénieux ont été le plus souvent de 21,5 gr. (25 cc.) d'alcool pour 10 gr. d'anhydride : soit un bon excès d'alcool de façon à tenter une utilisation au maximum du réactif oxydant.

Diverses modifications ont été apportées à la technique primitive consistant en une simple ébullition à reflux de l'alcool et du réactif sélénieux. Ces tentatives sont sommairement décrites ci-après.

OPÉRATION EFFECTUÉE A REFLUX.

Un premier essai nous a simplement permis de nous rendre compte de l'allure générale de la transformation.

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on introduit :

Alcool allylique.....	42,85 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	20 gr. (0,25 mol.)

Le réfrigérant est suivi d'un barboteur à acide sulfurique, lui-même en relation avec une hotte.

Le mélange d'alcool et d'oxyde est chauffé doucement au bain d'huile ; vers 50° il y a précipitation de sélénium rouge et début rapide de la réaction.

Au bout d'une heure pendant laquelle une température interne de 87° est maintenue, le contenu du ballon se présente sous forme d'un produit rouge extrêmement visqueux. Pensant que cette viscosité pouvait être due à la dissolution d'une partie de l'oxyde sélénieux dans l'excès d'alcool allylique et les produits de la réaction, nous avons essayé de précipiter les produits solides au moyen de nombreux solvants organiques : éther, sulfure de carbone, dioxane, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, éthylglycol, acide acétique, éther de pétrole, xylol, toluène.

En définitive il nous a semblé qu'il était préférable de traiter le produit par une solution saturée de chlorure de sodium, et de l'éther, et après bonne agitation de décanner l'éther et de distiller la solution éthérée.

Nous avons donc recommencé l'oxydation sur :

Alcool allylique	5 gr.
Anhydride sélénieux	1 gr.

soit donc avec une proportion d'anhydride sélénieux environ moitié moindre que dans l'essai précédent.

Après action de la chaleur comme ci-dessus et traitement du filtrat par une solution de chlorure de sodium et de l'éther, on obtient, après élimination du solvant, quelque gouttes entre 36,5° et 86° contenant de l'acroléine, puis 2,5 cc. de liquide passant entre 86° et 91°.

Ainsi donc, le rendement en acroléine est très faible et l'eau formée dans la transformation s'unit à l'excès d'alcool pour former l'hydrate d'alcool déjà connu. Nous avons essayé de remédier à cet inconvénient dans les expériences suivantes.

ÉLIMINATION DE L'ACROLÉINE DÈS SA FORMATION.

Outre cette élimination, le réactif oxydant a été ajouté progressivement. Pour réaliser cet essai l'appareil était constitué d'un ballon à trois tubulures muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'un réfrigérant *per descensum* destiné à condenser l'acroléine. 12,8 gr. d'alcool allylique sont introduits dans le ballon, et dans l'ampoule à brome, une solution de 10 gr. d'anhydride sélénieux dans 21,5 gr. d'alcool allylique. Cette solution n'est obtenue qu'en agitant à froid pendant au moins une vingtaine de minutes. Le ballon est chauffé au bain d'huile, et dès que la température de l'alcool atteint 80°, température suffisante pour le départ de l'acroléine, la solution d'oxyde est ajoutée goutte à goutte. Comme rien ne distille, la température est poussée peu à peu jusqu'à 95° (température du bain 130°). On obtient ainsi 2 cc. de liquide contenant un peu d'acroléine et passant avant 85°. En chauffant le bain jusqu'à 200°, 30 cc. de liquide passant vers 92° (alcool récupéré mélangé d'un peu d'hydrate) distillent. Le rendement est donc encore extrêmement faible.

FIXATION DE L'EAU SUR UN SEL ANHYDRE.

Nous avons tenté d'éviter la formation de l'hydrate d'alcool allylique, en opérant en présence de sulfate de magnésium desséché, susceptible d'absorber l'eau formée au cours de la réaction.

Dans un appareil identique à celui utilisé dans la précédente expérience on fait tomber la solution de :

Alcool allylique.....	21,5 gr.
Anhydride sélénieux.....	10 gr.

soit dans les proportions relatives de 1 molécule d'alcool pour 0,25 molécule d'oxyde sélénieux, sur 38 gr. de sulfate de magnésium placés dans le ballon.

Le sel étant chauffé pendant un quart d'heure à 95°,

on laisse tomber goutte à goutte la solution d'anhydride sélénieux dans l'alcool allylique, en augmentant peu à peu la température. On recueille ainsi 3,5 cc. d'un liquide contenant de l'acroléine, et passant au-dessous de 85°, puis 12 cc. d'hydrate d'alcool allylique passant à 87°.

Ces conditions expérimentales ne permettent donc pas d'éviter la formation d'hydrate.

ESSAI A 120° EN PRÉSENCE DE XYLOL.

Le xylol n'étant miscible ni à l'alcool allylique ni à l'acroléine nous avons pensé qu'en laissant tomber la solution d'anhydride sélénieux dans l'alcool allylique sur du xylol porté à 120°, l'acroléine formée à cette température plus élevée que dans les expériences précédentes, serait éliminée presque instantanément.

Alcool allylique.....	21,5 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	10 gr. (0,25 mol.)
Xylol.....	20 cc.

Dans l'appareil ayant servi aux expériences antérieures le xylol est chauffé jusqu'à 120°. Dès que cette température est atteinte, la solution d'oxyde est ajoutée progressivement.

Le contenu du ballon se trouble rapidement, et au bout de peu de temps il distille un liquide passant en grande partie à 96°5. A la fin de l'opération quand tout l'oxyde est ajouté, la distillation s'arrête en même temps qu'apparaît dans le ballon une masse brunâtre.

La rectification du distillat fournit les fractions suivantes : avant 86°, 6,5 cc. de liquide dont 3,5 cc. avant 82°, riches en acroléine, et les 3 autres n'en contenant que très peu. Enfin 16 cc. distillent à 97° (alcool allylique récupéré).

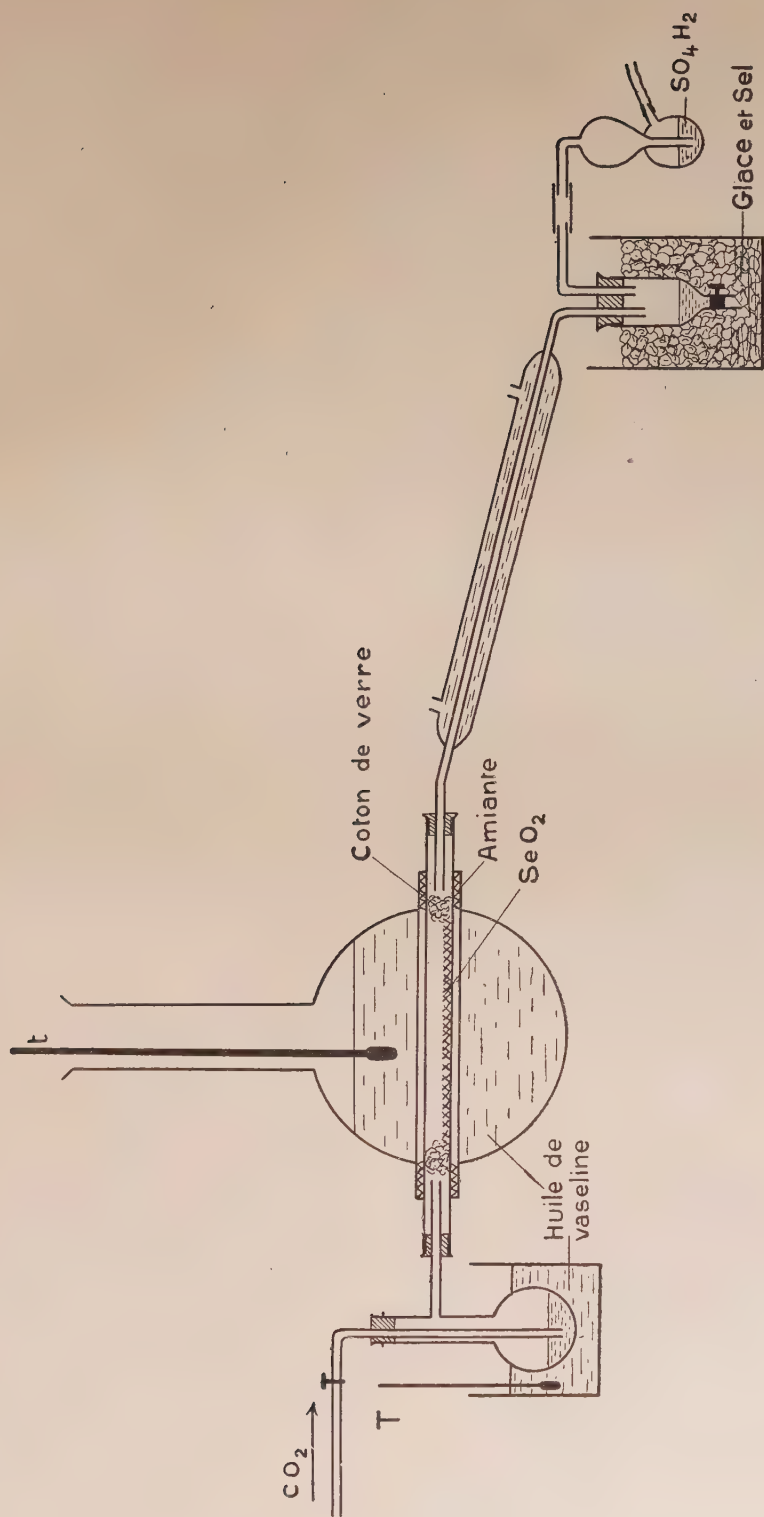
Le rendement en acroléine n'est guère amélioré bien que cet essai soit le plus satisfaisant dans ce groupe d'opérations.

II. — Opérations en phase vapeur.

Malgré la diversité des techniques en phase liquide qui viennent d'être exposées, les résultats ~~se sont~~ montrés peu satisfaisants. Nous avons alors entrepris toute une série d'essais en phase vapeur : en entraînant l'alcool allylique par un courant de gaz carbonique sur de l'oxyde sélénieux chauffé à température variable ; le réactif en excès se trouvant ainsi au contact de très peu de produit à oxyder, on pouvait espérer améliorer ainsi le rendement de la transformation.

APPAREILLAGE.

Dans toutes ces opérations l'appareillage comprend, placés à la suite les uns des autres : un générateur de gaz carbonique, un tube en U à chlorure de calcium, un petit ballon à distiller contenant l'alcool allylique, puis un tube laboratoire d'un diamètre intérieur de 13 à 15 mm. et d'environ 25 cm. de long dans lequel on répartit uniformément entre deux tampons de coton de verre l'oxyde sélénieux pulvérisé, sur une longueur de 12 cm. environ. Ce tube est chauffé au moyen du dispositif imaginé au laboratoire par M. R. CHARONNAT pour dessécher des substances dans le vide à température constante : c'est un ballon en Pyrex d'un ou deux litres, traversé suivant un diamètre perpendiculaire au col, par un tube soudé aux parois et formant gaine ; le ballon contient une petite quantité de liquide à point d'ébullition constant. Dans le cas présent nous l'avons rempli avec de l'huile de vaseline de façon que la gaine soit entièrement entourée du liquide conducteur de la chaleur. On peut ainsi réaliser un chauffage plus régulier qu'avec une grille et cet appareillage convient bien pour des essais en petit. Vient ensuite un réfrigérant descendant, puis le récipient de condensation des produits, que l'on maintient dans la glace. Enfin un compte bulles à acide sulfurique dont l'extrémité est en



communication avec une hotte. Les températures sont indiquées par un thermomètre placé dans le bain d'huile chauffant l'alcool, et par un autre plongé dans le dispositif de chauffage du tube à réaction. Dans tout ce qui suivra nous les désignerons respectivement par T et t.

Une dizaine d'opérations ont été effectuées à des températures progressivement croissantes. Nous décrirons donc en détail la marche de l'expérience réalisée à la plus basse température, et pour les suivantes nous résumerons simplement les résultats obtenus.

TYPE DE TECHNIQUE.

Alcool allylique.....	10,3 gr. (1 mol. alcool)
Anhydride sélénieux	10 gr. (1/2 mol. SeO_2)

On fait d'abord passer à froid un courant de gaz-carbonique pour s'assurer de l'étanchéité de l'appareil. Les deux bains sont chauffés doucement et progressivement. Dès que les températures sont $T = 55^\circ$, $t = 107^\circ$, on commence l'entraînement de l'alcool par le gaz carbonique. L'oxyde est réduit aussitôt et prend une teinte rouge bordeaux. A $T = 118^\circ$, $t = 115^\circ$, la réaction se déclenche brusquement et le liquide contenu dans le tube bout avec vivacité. Le chauffage est poursuivi jusqu'à $t = 155^\circ$. A ce moment tout l'alcool a été entraîné, T étant alors de 120° . Pour éliminer ce qui reste dans le tube, on continue à faire passer le courant de gaz carbonique en élevant simultanément la température du tube jusqu'à $t = 170^\circ$.

Le liquide obtenu dans le condenseur est distillé : têtes peu abondantes passant entre 84 et 87° , ayant l'odeur caractéristique de l'acroléine. Puis vers 87° passage d'une fraction un peu plus importante. Enfin, la température monte jusqu'à 97° . Il ne s'est donc formé qu'une très petite quantité d'acroléine. Puis, passent l'hydrate d'alcool allylique et enfin un peu d'alcool allylique récupéré.

RÉSULTATS DES ESSAIS A TEMPÉRATURES CROISSANTES.

Numérotation des expériences		1	2	3	4, 5, 6, 7	8	9
Début de l'en- traînement ...	T t	55 107	112 150	112 180	115 200	113 250	115 300
Fin de l'opéra- tion	T t	120 155	122 175	124 185	120 206	120 250	120 300
Elimination des produits	t	170	200	215	220	250	300
Rendement....		De l'ordre de 4 à 5 %			environ 8 %	environ 15 %	environ 7 %

Les résultats consignés dans ce tableau appellent quelques remarques :

On constate à première vue que le rendement en acroléine croît jusqu'à 250° (température de chauffage de l'anhydride sélénieux) pour s'abaisser dès 300°. Même le chiffre le plus élevé 15 % ne saurait être mis en parallèle avec les résultats obtenus en utilisant d'autres agents oxydants. (L'oxydation catalytique en utilisant l'argent comme catalyseur d'oxydation permet des rendements en acroléine de 70 à 75 % [56].)

Ces diverses expériences ont été effectuées avec les proportions relatives suivantes : alcool allylique 1 mol., anhydride sélénieux 0,5 mol., sauf l'expérience 4 où l'on a employé un excès d'oxyde (0,5 mol. pour 0,75 mol. d'alcool) mais le rendement n'a pas été amélioré.

Pour le dernier essai à t : 300° on a substitué au dispositif de M. R. CHARRONNAT un mode de chauffage électrique ; le four utilisé ayant 50 cm. environ de longueur, une plus grande quantité d'oxyde sélénieux a pu être répartie dans le tube à réaction, et conséquemment davantage d'alcool a pu être soumis à l'oxydation. Une condensation plus complète était assurée au moyen de deux récipients placés dans un mélange de glace et de sel. La réaction a été parti-

culièrement violente ; des vapeurs rouges envahissant tout l'appareil, il a fallu abaisser légèrement la température à laquelle se faisait l'entraînement. Le laveur à acide sulfurique a été obstrué à deux reprises.

En bref, l'oxydation trop violente se fait avec rupture de la molécule et élimination abondante des produits de cette destruction entraînant du sélénium réduit.

La rectification des produits liquides de ces expériences laisse toujours un résidu plus ou moins abondant de couleur rougeâtre. Plusieurs fois nous avons essayé de le distiller dans le vide, sachant que l'action de l'anhydride sélénieux sur les alcools saturés fournit des sélénites d'alcoyles plus ou moins stables [6].

Sous 15 mm. vers 75° nous avons isolé de très petites quantités d'un liquide jaune dans lequel nous avons caractérisé le sélénium, mais nous n'avons pu procéder au dosage.

III. — Oxydation sous pression.

Toutes ces expériences exigeant la dissolution préalable de l'anhydride sélénieux dans l'alcool allylique, il a fallu opérer avec un large excès d'alcool, susceptible de permettre cette dissolution.

EXPÉRIENCE TYPE :

Alcool allylique.....	21,5 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	10 gr. (0,25 mol.)

On dissout l'anhydride sélénieux dans l'alcool allylique et la solution placée dans un broyeur à microbes en Pyrex est chauffée à l'autoclave pendant 5 minutes à 120°.

Il se forme un produit rougeâtre, nettement visqueux, qui est filtré pour séparer la très petite quantité de sélénium noir précipité.

La rectification donne : avant 85° : 1,5 cc. de liquide contenant de l'acroléine, et le reste passe à 87-88° (hydrate d'alcool allylique).

INFLUENCE DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE.

Une autre expérience a été effectuée à la même température, mais d'une durée quintuple (25 minutes) : la proportion d'acroléine formée reste faible, mais elle est néanmoins un peu plus du double que dans le premier essai. On constate aussi la production de combinaisons organiques du sélénium, se décomposant à la fin de la rectification.

Nous avons aussi tenté l'oxydation à 100° seulement en tube scellé ; durée 1 h. 30. Au bout de ce temps, trop peu de sélénium ayant précipité, le tube a été chauffé à nouveau à 105° pendant une heure ; la réaction ne semble pas se déclencher davantage. Même résultat en continuant à 110° pendant une heure, puis à 115° encore pendant une heure : seule la viscosité du liquide augmente (polymérisation ?), mais la quantité de sélénium précipité reste inchangée. Ce sélénium noir précipité est recueilli, lavé à l'alcool et à l'éther : on en recueille 1,45 gr. contre 7,1 gr. qui correspondraient au chiffre théorique. Le rendement en acroléine serait donc au plus de 20 %. En fait, la rectification du liquide obtenu n'a fourni qu'une proportion de 6 à 7 % environ ; une partie de l'aldéhyde s'est polymérisée, car il reste un résidu à la distillation, se boursoufflant à la chauffe et dégageant de l'acroléine.

Pour éviter autant que possible cette polymérisation nous avons refait certaines opérations en présence d'hydroquinone. En abandonnant à la température du laboratoire pendant plus d'un mois, une solution d'oxyde sélénieux dans l'alcool allylique en présence d'hydroquinone, nous n'avons pu éviter la polymérisation.

IV. — Conclusions.

L'oxyde sélénieux oxyde donc bien l'alcool allylique en aldéhyde, mais celui-ci aussitôt formé se polymérise en grande partie quand on opère en phase liquide ou sous

pression, de sorte que les résultats les meilleurs ont été obtenus avec élimination immédiate de l'acroléine formée.

Les rendements les moins mauvais ont été constatés en phase liquide en présence de xylol, en phase vapeur à 250°. On ne peut guère compter que sur une proportion de 15 % d'aldéhyde et dans ces conditions nous n'avons pas cru devoir aborder l'étude de l'oxydation par l'oxyde sélénieux des vinylalcoylcarbinols $R \cdot \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ en cétones vinylées $R - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ puisque l'oxydation sulfochromique fournit respectivement 40 et 44 % en cétones pour le vinyléthyl et pour le vinylpropylcarbinol [19].

Il en est de même pour la transformation des alcools β -alcoylallyliques $R - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$, homologues de l'alcool allylique lui-même, en alcoylacroléines $R - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$: l'oxydation chromique, rapide à basse température en milieu très oxydant ayant permis à R. DELABY et S. GUILLOT-ALLÈGRE d'atteindre aisément la proportion de 50 % en aldéhyde cherché [22].

QUATRIÈME PARTIE

Action de l'anhydride sélénieux sur le géraniol.

Après l'action de l'anhydride sélénieux sur l'alcool allylique, l'étude de l'oxydation du Géraniol par ce même réactif a été entreprise.

En vue de mettre au point une technique pour la préparation des aldéhydes α - β -éthyléniques le Géraniol devait théoriquement se prêter particulièrement bien à une telle étude. Ses deux liaisons éthyléniques et son caractère d'alcool primaire lui confèrent une haute réactivité, mise d'ailleurs en relief par les nombreuses réactions chimiques de nature très variée dont on peut trouver un exposé très complet dans le livre de SIMONSEN sur les Terpènes [76].

Il ne pouvait naturellement être question d'espérer des rendements en citral plus intéressants que ceux déjà obtenus par d'autres méthodes d'oxydation, mais seulement des rendements suffisants qui nous auraient donné des indications précieuses pour l'étude ultérieure de l'oxydation des alcools α - β -éthyléniques.

Rappelons très brièvement que le Géraniol répond à la formule brute $C_{10}H_{18}O$; ses constantes physiques courantes sont :

Eb : 229° — 230°/757 mm.	$d_{15^{\circ}} = 0,883$
114° — 115°/ 12 mm.	$n_D^{20} = 1,4766$

C'est un alcool primaire non saturé rencontré à l'état libre, ou à l'état d'ester dans un grand nombre d'essences natu-

relles [39]. L'essence de Palma rosa est la plus riche en géraniol, mais c'est l'essence de citronnelle qui en constitue la source la plus avantageuse. On peut en faire l'extraction soit en mettant à profit une combinaison cristalline décomposable par l'eau, qu'il donne avec du chlorure de calcium [12] [48], soit par l'intermédiaire de son phthalate acide [38] [77].

Travaux antérieurs sur l'oxydation du géraniol.

L'étude de l'oxydation du géraniol est liée d'une façon très étroite aux nombreux travaux réalisés en vue d'établir la constitution de cet alcool terpénique.

En effet, déjà en 1890 le groupement fonctionnel alcool primaire de ce composé avait été décelé par SEMMLER [71] qui au moyen d'une oxydation chromique avait obtenu un aldéhyde formé surtout de citral α , et un acide, l'acide gérannique, contenant le même nombre d'atomes de carbone. Cette transformation du Géraniol en citral a été depuis réalisée avec des rendements excellents au moyen de catalyseurs. En effet, par passage sur du cuivre, sous pression réduite, à 200° le géraniol donne du citral presque quantitativement [16].

D'autre part, MOUREU et MIGNONAC [57] ont signalé qu'en présence d'une quantité d'oxygène inférieure de 30 à 40 % à la quantité théorique, et sous une pression de 25-30 mm., cet alcool est facilement transformé en citral à 300-310°.

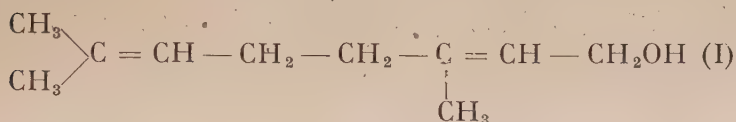
Les auteurs ont extrait 50 % de produit par le bisulfite, mais n'ayant pas poursuivi la séparation du géraniol et du citral, ils n'ont pu préciser les rendements.

Dans les travaux postérieurs à ceux de SEMMLER, les oxydants employés furent presque toujours le permanganate de potassium et le mélange chromique.

Les expériences de TIEMANN et SEMMLER [81] en 1895

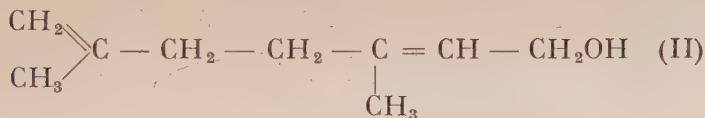
répétées par BLUMANN et ZEITSCHÉL [14] en 1911 montrèrent que l'oxydation permanganique à froid suivie de l'oxydation par le mélange chromique du polyalcool formé (et non isolé) donnait de l'acétone, de l'acide lévulique et de l'acide oxalique.

A la suite de ces travaux la formule (I) fut attribuée au Géraniol.



L'oxydation permanganique fut reprise en 1924 par KÖTZ et STECHE [50] qui opéraient en solution acétonique, et non plus sur le géraniol même, mais sur l'acétate de géranyle.

Les résultats de ces expériences vinrent appuyer les suggestions de VERLEY qui avait indiqué dès 1919 la formule (II) comme plus correcte :



Grâce à l'emploi d'un autre agent oxydant il semble maintenant admis que le géraniol retiré des huiles essentielles est un mélange des alcools représentés par les formules (I) et (II). En effet GRIGNARD et ESCOURROU en 1925 [41] obtinrent par oxydation du géraniol au moyen de l'ozone un mélange d'acétone et d'aldéhyde formique.

Notons cependant les réserves de VERLEY [86] qui explique cette formation simultanée d'acétone et d'aldéhyde formique par une transposition de l'ozonide et les travaux de SAVARD [70] qui sur la base d'une étude comparative des spectres d'absorption dans l'ultra-violet du

duit est un liquide très épais qui au bout de quelque temps dépose des cristaux.

Ce bref résumé des résultats donnés jusqu'à présent par les oxydations du géraniol au moyen de réactifs en général courants, nous montre la grande diversité des réactions susceptibles de se produire en employant un oxydant assez particulier et imparfaitement connu comme l'anhydride sélénieux. Passons rapidement en revue ces possibilités : Tout d'abord, il peut y avoir naturellement formation de citral, ou même d'acide gérannique en présence d'un excès d'oxygène. Le géraniol, le citral, et l'acide gérannique sont eux-mêmes susceptibles de donner des monoxydes, des dioxydes et des corps mixtes : triol monoxyde, pour le géraniol par exemple. On peut s'attendre en outre à des produits de coupure : acétone, acide lévulique, glyoxal, méthylhepténone, capable elle aussi de donner un oxyde. D'autre part les CH_3 et les CH_2 activés par le voisinage des doubles liaisons peuvent s'oxyder, les CH_3 en CH_2OH et CHO , les CH_2 en CHOH et CO . La complexité de la réaction permet encore d'admettre la formation de cyclogéraniols et de cyclocitral. Enfin, il peut se produire une isomérisation du géraniol en nérol.

Choix d'une technique pour le dosage du citral.

Il était essentiel pour nous de pouvoir apprécier d'une façon à la fois précise et commode les rendements en citral dans les expériences à venir. Les méthodes de dosage de cet aldéhyde ne manquent pas. Ce sont les procédés se basant sur l'action de l'hydroxylamine, du sulfite de sodium, de la phénylhydrazine, du benzhydrazide, etc... Nous nous sommes arrêté à cause de sa simplicité et des bons résultats obtenus, à la technique employant l'hydroxylamine. Certains résultats ont été contrôlés par la technique à la phénylhydrazine.

Méthode à l'hydroxylamine.

Nous avons utilisé, en l'adaptant simplement à nos besoins, la technique décrite par C. LAGNEAU [51] pour le dosage du citral dans l'huile essentielle de citron. Le réactif employé est le chlorhydrate d'hydroxylamine. Le citral se combine molécule à molécule à l'hydroxylamine avec libération d'une molécule d'acide chlorhydrique :



Il suffit alors de titrer l'acidité du liquide pour en déduire la teneur en citral.

Indicateur : Solution à 0,2 % de méthylorange dans l'alcool pur à 60°.

Liqueur titrée alcaline : Solution de potasse N/2 dans l'alcool à 60 titrée à l'acide chlorhydrique N/2 en utilisant le méthylorange comme indicateur et en versant l'alcali dans l'acide jusqu'à coloration jaune.

Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine N/2. — Dissoudre 3,475 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine pur dans 95 cc. d'alcool pur à 60° (en volume), ajouter X gouttes de la solution d'indicateur et neutraliser s'il y a lieu avec la liqueur potassique N/2 jusqu'à coloration jaune franc de la solution. Compléter à 100 cc. avec de l'alcool pur à 60°.

TECHNIQUE DU DOSAGE.

Peser exactement dans un tube taré de diamètre assez large (20 à 25 mm.) de 0,1 à 0,6 gr. de la substance à essayer, ajouter un excès de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine par rapport au citral susceptible d'exister dans la substance analysée, c'est-à-dire de 7 à 10 cc., une goutte d'indicateur, puis remuer pour obtenir une émulsion homo-

gène. L'émulsion devient immédiatement rose par suite de la libération d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Titrer alors avec la liqueur alcaline jusqu'à coloration jaune. En continuant à agiter, l'émulsion change à nouveau lentement de couleur. Recommencer alors l'addition de la liqueur potassique jusqu'à persistance de la couleur jaune. Une réaction bien complète exige au moins 20 minutes. Au bout de ce temps ajouter 1 cc. de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Si la réaction est effectivement terminée, la couleur doit rester jaune franc, et si l'on ajoute alors une goutte de citral 100 % la couleur doit changer immédiatement et virer sur l'orangé.

Soit p : le poids de substance mis en œuvre ;

n : le nombre de cc. de KOH alcoolique N/2 employés.

La teneur en citral % contenu dans la substance analysée est donnée par la relation $\frac{n \times 1.008 \times 0.076 \times 100}{p}$, le

facteur arbitraire 1,008 étant nécessaire parce que le résultat du titrage arrive à un ph différent de celui de l'hydroxylamine neutre.

Avant d'entreprendre les essais de transformation du géraniol en citral au moyen de l'anhydride sélénieux, nous avons tenu à nous familiariser avec la technique de ce dosage, en en faisant un certain nombre soit sur du citral, soit sur des mélanges de géraniol et de citral, et en faisant varier chaque fois les poids de substances mis en œuvre. Le citral employé était environ à 90 %, titre confirmé par la moyenne de 90,04 % donnée par 5 dosages. Les erreurs seront donc calculées par rapport à une teneur théorique de 90 %. De plus, dans le cas des mélanges de géraniol et de citral, il sera tenu compte dans les calculs du résultat donné par le titrage fait sur le géraniol seul.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Substance analysée	Poids de substance mis en œuvre	Résultat trouvé %	Résultat théorique %	Erreur %
Géraniol seul rectifié.....	0,865	2	0	
Citral	0,1806	90,2	90	0,22
Citral	0,2844	89,4	90	0,66
Citral	0,4526	90,4	90	0,44
Citral	0,5396	90,5	90	0,55
Citral	0,6305	89,7	90	0,33
Citral	0,1877	29,7	28,8	3,12
+ Géraniol	0,4976			
Citral	0,3722	47,3	46,9	0,85
+ Géraniol	0,35			
Citral	0,5312	76,6	76,2	0,52
+ Géraniol	0,17			

Méthode à la phénylhydrazine.

Nous avons effectué des dosages sur le citral, par une autre méthode utilisant la phénylhydrazine, et dont voici la technique indiquée par la Pharmacopée américaine pour le titrage du citral dans l'essence de citron. Peser soigneusement la substance à analyser dans un Erlenmeyer de 250 cc. taré. Ajouter 10 cc. d'une solution alcoolique de phénylhydrazine (1 dans 10) dont la couleur ne doit pas être plus foncée que jaune pâle, et abandonner 30 minutes à la température ordinaire. Ajouter alors 3 gouttes de méthylorange et neutraliser le liquide par ClH N/2. Faire une expérience identique sur 10 cc. de la solution de phénylhydrazine sans la substance à analyser. Soustraire du nombre de cc. de ClH N/2 consommés dans cette dernière expérience, le nombre de cc. consommés dans le titrage de la

substance à analyser. Chaque centimètre cube de cette différence correspond à 0,07609 gr. de citral (ou d'aldéhydes calculés en citral dans le cas de l'essence de citron).

Voici, consignés dans le tableau suivant, les résultats des trois déterminations effectuées par cette méthode.

Substance analysée	Poids de substance mis en œuvre	Résultat trouvé %	Résultat théorique %	Erreur %
Citral	0,1892	92,4	90	2,66
Citral	0,3584	88,1	90	2,11
Citral	0,548	90,9	90	0,99

L'examen de ce tableau nous montre à première vue, malgré une moyenne de 90,4 très voisine de la théorie que les résultats sont moins précis avec cette méthode qu'avec la technique précédente. Cela tient certainement à un précipité qui se produit au moment du titrage par l'acide chlorhydrique, ce qui rend difficile la détermination exacte du terme de la réaction. On peut remédier à cet inconvénient en continuant le titrage jusqu'à ce que le liquide soit nettement acide, et en titrant l'excès d'acide par de la soude N/2. Nous avons donc préféré nous en tenir pour les dosages ultérieurs à la méthode à l'hydroxylamine, plus simple, d'une application facile, et qui nous a donné de bons résultats dans les essais que nous avons effectués.

Action de l'anhydride sélénieux sur le géraniol.

A part quelques modifications, toutes les tentatives d'oxydation ont consisté en un simple chauffage du mélange géraniol et anhydride sélénieux. Nous décrirons donc d'abord une expérience type et les quelques changements introduits au cours des expériences seront résumés ensuite.

Expérience type d'oxydation directe.

Dans un ballon de 250 cc. on pèse :

Géraniol	10,15 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	4,05 gr. (0,55 mol.)

Le ballon est chauffé au bain d'huile et dès le début de ce chauffage (température du bain : 30°) il y a précipitation abondante de sélénium rouge. Au fur et à mesure que la température s'élève le contenu du ballon devient de plus en plus foncé et prend finalement une teinte brun noir. Dès que la température du bain atteint 200°, il y a un départ assez violent de la réaction provoquant un bouillonnement assez vif du liquide. Vers 205-210° un liquide commence à refluer, et à partir de ce moment une température de 215-220° sera maintenue pendant 15 minutes. Après refroidissement le contenu du ballon se présente sous forme d'un liquide brun rouge au fond duquel se détache un dépôt noir de sélénium réduit. Il est procédé alors directement à un entraînement à la vapeur d'eau. Les liquides d'entraînement sont épuisés à plusieurs reprises par de l'éther (en tout 175 cc.). Les solutions éthérées colorées en jaune, sont réunies, et séchées sur du sulfate de sodium anhydre, puis l'éther est éliminé au bain-marie abandonnant un résidu jaune d'or assez épais que l'on rectifie dans le vide. Cette rectification fournit 2,04 gr. d'un liquide à peu près incolore passant vers 119-120°/20,5 mm., c'est-à-dire ayant un point d'ébullition très voisin de ceux du citral et du géraniol (Rappelons que : Géraniol Eb/18 = 121°. Citral Eb/20 = 117-119°). Nous avons déterminé la proportion de citral contenue dans le produit ainsi obtenu :

	Substance	% Citral
1 ^{er} dosage	0 gr. 1855	7,26
2 ^e —	0 gr. 3573	7,34
3 ^e —	0 gr. 6865	7,26

Cette expérience a été refaite avec environ les mêmes quantités de géraniol et d'anhydride sélénieux, en prolongeant l'action de la chaleur pendant une heure, mais en ne dépassant pas 160-165°. Après rectification du produit obtenu par entraînement à la vapeur, nous avons isolé une fraction passant à 120-124°/22,5 mm. et sur laquelle le dosage du citral a donné le résultat suivant : substance : 0,3846, % Citral : 7,37.

Il y a donc bien au cours de ces expériences transformation du géraniol en citral, mais avec des rendements très faibles.

Modifications apportées à l'expérience type.

OXYDATION EN MILIEU ALCOOLIQUE.

Pensant que l'oxydation directe et la réaction violente s'ensuivant pouvaient être responsables des mauvais rendements en citral obtenus, une série d'essais ont été entrepris au cours desquels nous avons fait appel à l'action modératrice d'un solvant, l'alcool éthylique. Ce solvant qui a été employé dans de nombreuses expériences par RILEY et ses collaborateurs est lui-même attaqué par l'anhydride sélénieux avec production de glyoxal et de sélénite d'éthyle, mais seulement à des températures de l'ordre de 230°, ou bien sous pression [6].

Certains changements introduits au cours de ces essais seront résumés dans les deux paragraphes suivants :

1° *Distillation directe du produit de la réaction.* — En plus de la présence du solvant, l'addition progressive du réactif oxydant et la faible température maintenue ont permis d'éviter un départ brusque de la réaction.

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, 10,10 gr. (1 mol.) de géraniol sont introduits. L'ampoule à brome reçoit une solution de 4,25 gr. (0,58 mol.) d'anhydride

sélénieux dans 30 cc. d'alcool éthylique. Le ballon est porté au bain-marie et l'addition goutte à goutte de la solution oxydante est commencée dès que la température du bain atteint 40°. Le contenu du ballon se colore peu à peu en rouge par suite de la précipitation de sélénium. Une température de 80-84° est maintenue jusqu'à ce que tout l'anhydride sélénieux ait été ajouté, soit environ pendant 30 minutes. Après filtration pour séparer le sélénium précipité du liquide rouge obtenu, l'alcool est éliminé par distillation. Au cours de cette distillation il y a une nouvelle précipitation d'une petite quantité de sélénium due soit à la décomposition de combinaisons séléniées, soit à un excès d'anhydride sélénieux dont l'action oxydante aurait continué à la faveur des températures plus élevées atteintes pendant la distillation. Pour tenter la séparation de cet excès d'oxyde le résidu rouge visqueux restant après le départ de l'alcool est repris par 100 cc. d'éther et 50 cc. d'eau, l'oxyde étant insoluble dans l'éther et soluble dans l'eau. Après bonne agitation, décantation de l'eau, séchage de la solution éthérée sur du sulfate de sodium anhydre, et élimination de l'éther au bain-marie, le résidu rouge obtenu est rectifié sous pression réduite. On obtient ainsi 1 gr. 71 d'un liquide à peu près incolore passant vers 120-124°/22 mm. Les dosages de citral ont donné :

	Substance	% Citral
1 ^{er} dosage	0,27	7,49
2 ^e dosage	0,6977	7,54

Les résultats sont donc à peu près équivalents à ceux donnés par l'oxydation directe.

2° *Entraînement à la vapeur après oxydation par un excès d'oxyde sélénieux.* — Dans l'espoir d'obtenir une oxydation plus rapide et complète du géraniol, sans toutefois risquer un départ trop brutal comme dans le cas de l'oxydation directe, nous avons opéré cette fois-ci avec un excès d'anhydride sélénieux. De plus, c'est le géraniol qui sera versé

progressivement dans la solution alcoolique d'anhydride sélénieux.

L'expérience est conduite dans un appareil semblable à celui utilisé dans la manipulation précédente, avec les quantités suivantes de produits :

Géraniol	93 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	67 gr. (1 mol.)
Alcool éthylique	120 cc.

L'addition du géraniol commencée vers 40° dure environ 30 minutes. Quand la température du bain-marie atteint 88° il y a un déclenchement assez vif de la réaction provoquant une élévation de la température interne de 82 à 97°. Cette phase violente se calme très rapidement, et l'on maintient encore pendant une heure une température interne de 87°. Après refroidissement l'élimination de l'alcool au bain-marie sous pression réduite abandonne un produit rouge très sirupeux que l'on soumet à un entraînement à la vapeur. Les liquides d'entraînement sont épuisés en plusieurs fois par un litre d'éther, et après séchage sur sulfate de sodium anhydre l'éther est éliminé au bain-marie. Le résidu jaune d'or obtenu (13 gr.) rectifié dans le vide fournit une fraction peu colorée (8 gr.) passant entre 119 et 123°/21 mm. Le titrage de l'aldéhyde a donné le résultat suivant :

• Substance : 0 gr. 4134 Citral : 7,59 %.

Recherches annexes.

Etant donné les mauvais rendements en citral obtenus dans tous les essais précédents, l'étude de l'oxydation du géraniol par l'anhydride sélénieux a été interrompue. Cependant au cours de ces expériences, pour essayer d'éclaircir le mécanisme de la réaction, nous avons fait certaines recherches qui seront décrites ci-après.

Produits acides. — Reportons-nous à l'expérience type d'oxydation directe. Le résidu rouge visqueux, non entraî-

nable à la vapeur, est repris en plusieurs fois par 100 cc. d'éther et filtré sur deux filtres tarés emboîtés pour séparer le sélénium précipité. Après lavage avec un peu d'éther, et séchage, la pesée des filtres donne 1,25 de sélénium (au lieu de 2,88 gr. correspondant théoriquement à 4,05 gr. d'anhydride sélénieux mis en œuvre). Le filtrat éthéré, de couleur rouge, est traité par 50 cc. d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. Après bonne agitation la couche aqueuse est décantée et acidifiée par de l'acide chlorhydrique, ce qui ne provoque aucune séparation visible d'un produit acide insoluble dans l'eau tel que l'acide gérannique. Enfin, le liquide neutralisé est épuisé par 100 cc. d'éther. Après décantation, l'éther est éliminé au bain-marie, n'abandonnant qu'un résidu trop faible pour être rectifié dans le vide.

PRODUITS VOLATILS OU GAZEUX.

Dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant on chauffe au bain-marie :

Géraniol	2,5 gr. (1 mol.)
Anhydride sélénieux	1,8 gr. (1 mol.)
Alcool éthylique	3 cc.

A la suite du réfrigérant est disposé un barboteur contenant une petite quantité de réactif de SCHIFF très-sensible. Aucune recoloration du réactif n'est remarquée pendant la durée de l'expérience, ce qui prouve qu'aucun aldéhyde volatil à moins de 20° n'a pris naissance pendant la réaction.

D'autre part, au cours des essais en milieu alcoolique nous avons essayé de déceler la formation de gaz carbonique au moyen d'un barboteur à eau de chaux disposé après le réfrigérant (le réfrigérant étant naturellement réuni au moyen d'un tube en T à la fois au barboteur, et à l'ampoule à brome). Aucun trouble appréciable de l'eau de chaux n'a pu être noté.

DISTILLATION DES RÉSIDUS NON ENTRAINABLES.

L'entraînement à la vapeur a laissé dans toutes les expériences décrites, d'abondants résidus rouges contenant du sélénium soit dissous, soit plus certainement combiné. De nombreuses et laborieuses rectifications ont été tentées sur ces résidus dans l'espoir d'obtenir soit une décomposition des produits séléniés avec libération de citral, soit encore la mise en évidence de combinaisons organiques du sélénium telles qu'un sélénite de géranyle par exemple.

Ces tentatives n'ayant pas abouti, nous résumerons simplement une des séries de rectifications faite sur le résidu obtenu après une expérience en milieu alcoolique, et nous décrirons les produits obtenus. Soit par exemple, l'expérience conduite avec 93 gr. de géraniol, 67 d'anhydride sélénieux et 120 cc. d'alcool éthylique. Notons que des dosages de sélénium (technique indiquée dans la deuxième partie de ce travail) faits sur le produit brut de la réaction, avant l'entraînement à la vapeur, ont donné des chiffres assez rapprochés de ceux calculés pour un sélénite de géranyle.

Substance : 0 gr. 285.

Sé % : trouvé 20,89 ; calculé : 19,7.

Malheureusement à la distillation ce produit se décompose avec formation comme nous le verrons de produits indéfinis moins riches en sélénium.

Après entraînement à la vapeur, le résidu restant dans le ballon est dissout en plusieurs fois dans 500 cc. d'éther. La filtration des solutions éthérées laisse sur le filtre du sélénium noir qui est pesé après lavage à l'alcool, éther, et séchage : soit 13,5 gr. de sélénium au lieu des 47,6 gr. correspondant théoriquement à 67 gr. d'anhydride sélénieux. Le filtrat rouge est séché sur du sulfate de magnésium anhydre puis évaporé au bain-marie pour éliminer l'éther. Il reste après le départ de ce solvant 53,7 gr. d'un liquide épais rouge foncé.

Une première distillation faite sur ce produit, sans essai

de fractionnement, fournit 1° une fraction relativement abondante (12 gr.), rouge et passant sous 3 mm. entre 116° et 139°. Le passage de cette fraction est accompagné vers la fin de décomposition et de projections ; 2° un résidu abondant (41 gr.) rouge foncé, très visqueux, contenant du sélénium noir.

Pour essayer de retirer de ce résidu des produits volatils, nous l'avons dissout par des épuisements successifs à l'éther et à l'acétone. Après séchage sur sulfate de magnésie anhydre, des solutions éthérées et acétoniques réunies, et filtration pour séparer une petite quantité de sélénium noir, les solvants sont évaporés au bain-marie, abandonnant un produit foncé rouge, extrêmement visqueux, que l'on essaye de distiller ; on obtient :

1°/140°-147°/1,7 mm. Environ 0,1 gr. rouge.

2°/147°-155°/1,7 mm. Environ 2 gr. rouge-visqueux.

3° Résidu : complètement pris en masse à la température ordinaire, et contenant du sélénium. Ce résidu lui-même repris par de l'acétone, a donné après filtration et élimination du solvant, un résidu encore plus visqueux, que nous ne sommes pas arrivés à distiller sous une pression de 1,2 mm.

D'autre part, des tentatives de rectification faites sur la fraction 147°-155°/1,7 mm. n'ont pas abouti, le produit envahissant le séparateur à la moindre dépression.

Revenons maintenant à la première distillation et occupons-nous de la fraction 116°-139°/3 mm. Une première distillation la divise en 3 fractions jaunes :

1° 78°-136°/3 mm.	2 gr.
2° 136°-145°/3-2,5 mm.	3 gr.
3° 145°-146°-145°/2,5 mm.	0,4 gr.

La première de ces fractions elle-même redistillée donne entre 78 et 100°/2 mm. 1 gr. d'un produit jaune clair, et entre 100 et 125°/2 mm. seulement 0,25 gr. d'un liquide également jaune clair. Il reste un faible résidu orangé qui est réuni à la 2^e fraction 136-145°/3 mm-2,5 mm., de la distillation précédente. Le mélange obtenu est rectifié, et fournit

un certain nombre de fractions jaunes qui apparaissent dans le tableau suivant avec leurs indices de réfraction, certaines densités, et les résultats des dosages de sélénium effectués sur deux d'entre elles.

Résultat du fractionnement	Quantités obtenues	Densités	n_D^{21}	Se %
130°-136°/1,7 mm.	0,10 gr.		1,4890	
136°-138°/1,7 mm.	0,30 gr.		1,4928	
138°-140°/1,7 mm.	0,55 gr.	$D_4^0 = 1,008$ $D_4^{21} = 0,9936$	1,4926	4,67
140°-142°/1,7 mm.	0,40 gr.	$D_4^0 = 1,0075$ $D_4^{21} = 0,9921$	1,4918	
142°-144°/1,7 mm.	0,55 gr.	$D_4^0 = 1,0162$ $D_4^{21} = 1,0008$	1,4930	4,77
144°/1,7 mm.	0,1 gr.		1,4940	

Ces résultats montrent que les produits jaunes obtenus par distillation des résidus non entraînaibles à la vapeur sont abondamment souillés de sélénium, dont le pourcentage trouvé d'environ 4,7 %, n'indique cependant pas que l'on soit en présence d'une combinaison organoséléniée pure. Ces produits complexes sont de plus vraisemblablement souillés d'une petite quantité de citral car le réactif de Schiff est recoloré par eux.

ESSAIS DE PRÉCIPITATION DU SÉLÉNIUM.

La formation abondante de combinaisons séléniées est donc le gros obstacle à l'utilisation de l'anhydride sélénieux pour l'oxydation de composés éthyléniques tels que le géraniol. Il aurait été intéressant de trouver le moyen de détruire ces combinaisons avec précipitation de sélénium, et par suite, libération de l'autre partie du complexe. Nous avons tenté cette précipitation sur le produit brut d'une des réactions faites en milieu alcoolique, soit directement sur le

produit alcoolique, soit sur les résidus visqueux obtenus après élimination de l'alcool dans le vide. Ces essais qui ont porté sur l'utilisation de solvants très variés tels que : éther, sulfure de carbone, chloroforme, tétrachlorure de carbone, dioxane, dichloréthane, etc..., et sur l'action d'un courant de gaz sulfureux, ne nous ont pas donné de résultats dignes d'être mentionnés.

Conclusions.

A la suite des expériences précédentes nous pouvons conclure que le géraniol est bien oxydé par l'anhydride sélénieux avec formation de citral. Malheureusement, comme dans le cas de l'alcool allylique, le rendement est très faible, les réactions principales consistant en la formation de combinaisons sélénées complexes. Nous avons donc définitivement abandonné le projet de préparer les aldéhydes α - β -éthyléniques, en oxydant les alcools correspondants par l'anhydride sélénieux.

CINQUIÈME PARTIE

Produits d'oxydation du myrcène.

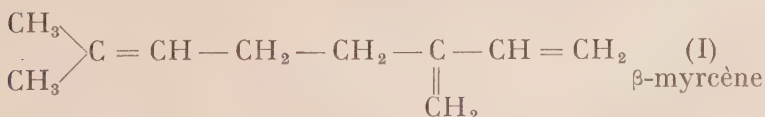
CHAPITRE I

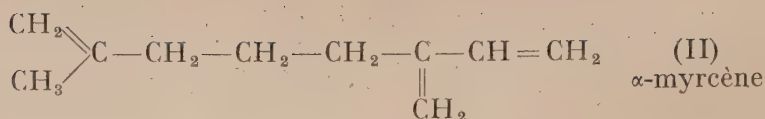
MYRCÈNE ET MYRCÉNOL

Le Myrcène, $C_{10}H_{16}$. Eb : 166-168°/760 mm., $d^{15}_4 = 0,8013$, $n^{20}_D = 1,4700$, est un hydrocarbure aliphatique non saturé, d'odeur agréable, présent dans de nombreuses huiles essentielles.

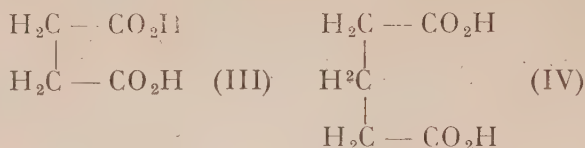
Sa constitution a été établie par les travaux de POWER et KLÉBER, d'une part, SEMMLER d'autre part, et plus récemment par ceux de RUZICKA et STOLL. Les premiers de ces auteurs [62] par hydratation du myrcène au moyen d'acide sulfurique en solution acétique à 40°, obtinrent un alcool qu'ils trouvèrent identique au linalol. Ils attribuèrent donc le squelette de cet alcool à la formule du myrcène, dans laquelle ils montrèrent de plus la présence de trois liaisons éthyléniques. La conjugaison de deux de ces liaisons fut prouvée à la même époque par SEMMLER [73] qui par réduction au moyen de sodium en milieu alcoolique aboutit à un hydrocarbure $C_{10}H_{18}$, le dihydromyrcène, après fixation de deux atomes d'hydrogène seulement.

Les deux formules suivantes étaient donc possibles pour représenter le myrcène :





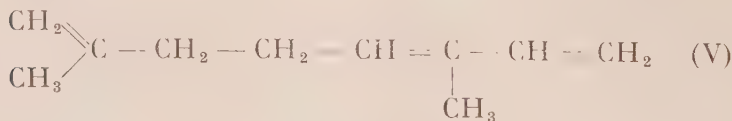
C'est seulement en 1924 que RUZICKA et STOLL [69] montrèrent que l'hydrocarbure est plus correctement représenté par la première de ces formules (β -myrcène). En effet, des expériences d'oxydation par l'ozone aboutirent après décomposition de l'ozonide et traitement des produits de décomposition par l'acide chromique et l'hypobromite de sodium, à l'acide succinique (III), alors qu'un composé répondant à la formule (II) aurait conduit à la formation d'acide glutariqué (IV).



La plus intéressante propriété du myrcène est sa transformation en dimyrcène par chauffage en tube scellé à 300° [45]. Ce dimyrcène qui prend naissance à côté d'une matière gommeuse le polymyrcène, est un mélange d'hydrocarbures ainsi que l'ont montré les travaux de SEMMLER et JONAS [74] qui isolèrent de ce mélange un sesquiterpène, l' α -camphorène.

Le Myrcène a entre autres isomères l'Ocimène qui a été étudié surtout par ENKLAAR [34]. C'est un hydrocarbure très instable se transformant rapidement à l'air en une résine jaune, ce qui a rendu très difficile les travaux pour établir sa constitution.

Quoi qu'il en soit, sans entrer dans le détail de ces travaux, la formule (V) est admise à l'heure actuelle pour l'Ocimène.



A côté du Myrcène vient se greffer la très intéressante question du *Myrcénol* qui est encore restée bien confuse. C'est BARBIER [8] qui le premier en 1901 crut préparer cet alcool en hydratant le myrcène par l'acide sulfurique en solution acétique, à la température ordinaire. Or, comme nous l'avons vu, cette hydratation du myrcène avait déjà été faite par POWER et KLÉBER [62] qui en opérant à 40° avaient isolé un alcool qu'ils avaient identifié au linalol. Il s'ensuivit une discussion entre BARBIER d'une part, TIEMANN et SEMMLER d'autre part, BARBIER voulant remplacer la formule contenant le groupement alcool tertiaire du linalol, établie par ces auteurs [80] et qu'il prétendait être la vraie formule du Myrcénol, par une représentation renfermant un groupe alcool primaire [9].

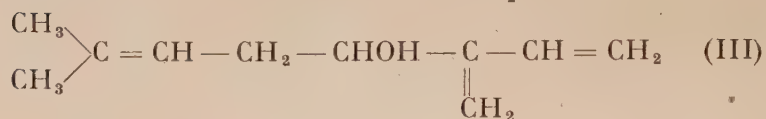
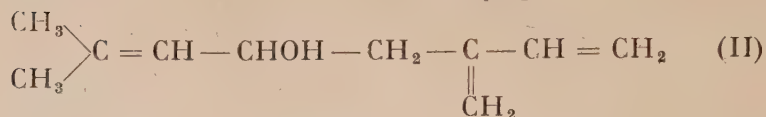
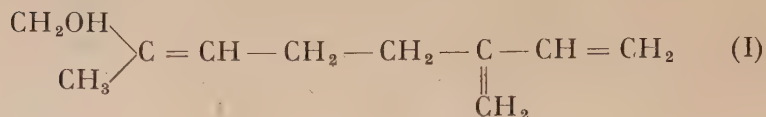
La préparation du Myrcénol par la méthode de BARBIER fut, depuis, reprise plusieurs fois. Déjà en 1901 SEMMLER [72] concluait que le Myrcénol était un mélange de linalol et d' α terpinéol. En 1907 ENKLAAR [35] préparait une phényluréthane fusible à 68°, et en 1911 SEMMLER et MAYER [75] n'ayant pas réussi à réduire le Myrcénol par le sodium et l'alcool, contestaient la présence dans sa formule de doubles liaisons conjuguées. Tous ces travaux n'ont conservé à l'heure actuelle, au point de vue de la constitution du Myrcénol, qu'un intérêt plutôt historique, BARBIER ayant en 1914 [10] non seulement admis pour le linalol la formule établie par TIEMANN, mais encore apporté de nouveaux arguments en sa faveur.

Le nom de Myrcénol n'a servi jusqu'à présent qu'à désigner très probablement un mélange d'alcools, à l'exclusion de l'espèce pure, non encore isolée.

Délaissant la méthode d'hydratation utilisée par BARBIER, l'emploi de l'anhydride sélénieux, et son action sur les groupes méthyliques et méthyléniques activés par le voisinage des doubles liaisons, devait permettre de reprendre la question avec profit.

Examinons en effet sans aborder la constitution stéréochimique, les possibilités qu'ouvre l'action de ce réactif sur le myrcène : Si nous envisageons une oxydation sans

rupture de chaîne, nous voyons qu'il y a lieu de penser à la formation d'un alcool primaire (I) et de l'aldéhyde correspondant, de deux alcools secondaires différents (II) et (III) suivant le groupe CH_2 qui est oxydé, et des deux cétones correspondantes.



Disons tout de suite que ces composés qui possèdent la formule brute de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ pour les alcools et de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ pour les aldéhydes et cétones, sont ceux que nous avons retrouvés au cours de ce travail. Ils méritent donc ainsi que nous le montrerons les noms de Myrcénol, Myrcénal et Myrcénone. Ajoutons que la nature primaire et secondaire des Myrcénols dont nous nous occuperons, ainsi que leurs constantes physiques..., etc... les rendent totalement différents du Myrcénol préparé par BARBIER.

En admettant la coupure de la molécule du Myrcène à l'endroit des doubles liaisons, par le réactif oxydant, il était possible d'envisager la formation de nombreux composés $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ — $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$..., etc... dans le détail desquels nous n'entrerons pas, étant donné qu'ils n'ont pas été rencontrés au cours des recherches qui vont suivre.

CHAPITRE II

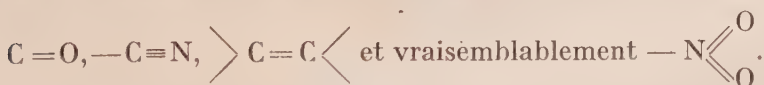
MYRCÈNE EMPLOYÉ

Le Myrcène sur lequel ont porté les expériences d'oxydation qui font l'objet de cet exposé nous a été fourni par les fabriques de LAIRE que nous remercions sincèrement des échantillons abondants dont elles nous ont pourvu.

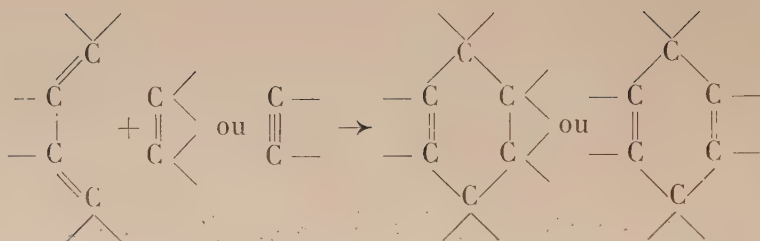
Le produit qui porte le nom de Myrcène technique est constitué par les têtes de l'essence de Lemon-Grass des Colonies françaises. Sa densité est à 15° de 0,8108. Il contient un peu de citral qui joue le rôle de stabilisant, évitant ainsi une polymérisation assez rapide, et de la méthylhepténone que l'on trouve presque inévitablement mélangée au myrcène. A ce sujet rappelons que dans un mémoire récent G. DUPONT et V. DESREUX [31] ont indiqué qu'un produit qui leur avait été livré par l'industrie comme particulièrement riche en méthylhepténone, contenait 50 % de Myrcène.

Identification du Myrcène. — Il nous a donc paru bon de décrire une réaction identifiant d'une façon certaine le Myrcène dans le produit dont nous disposions. Nous nous sommes adressé à la réaction diénique de DIELS et ALDER, qui constitue certainement à l'heure actuelle le moyen le plus élégant et le plus commode de caractériser les composés comportant dans leur formule un système de doubles liaisons conjuguées.

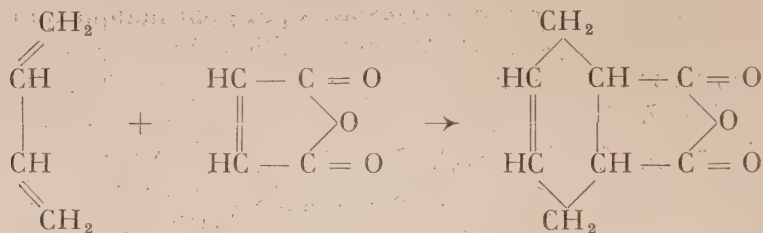
En effet, ces combinaisons ont la propriété d'additionner en 1.4 d'autres combinaisons renfermant une liaison éthylénique ou acétylénique activée par la présence d'un groupe insaturé situé en $\alpha \beta$ par rapport à celle-ci tel que :



Le schéma suivant illustre la réaction et montre la formation de cycles à 6 chaînons partiellement hydrogénés :



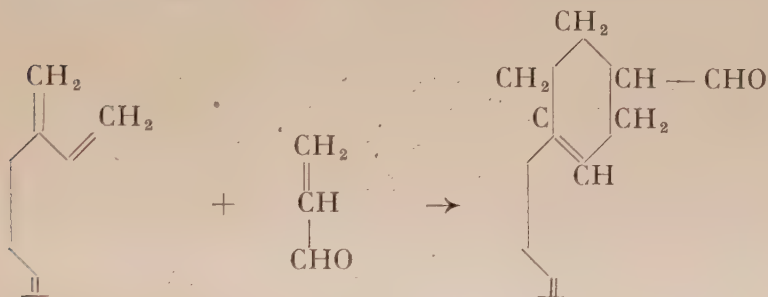
Un exemple très simple nous est fourni par la fixation en 1.4 de l'anhydride maléique sur le butadiène avec formation de l'anhydride $\text{cis } \Delta_4$ -tétrahydro-o-phthalique [25].



Dans toutes les réactions de ce type, connues sous le nom de « réactions de DIELS et ALDER » les substances opposées aux systèmes à doubles liaisons conjuguées (diènes) sont désignées sous le nom de « *philodiènes* ». (Pour avoir une documentation complète en langue française sur la synthèse diénique, se reporter à la conférence faite récemment devant la *Société chimique de France*, par M. le Professeur R. DELABY [20].)

Dans le cas présent, le Myrcène sera le diène, et comme « *philodiène* » nous ferons appel à l'acroléine. Après rectification du Myrcène technique nous avons choisi pour effectuer cette condensation qui a déjà été décrite par DIELS [27], une fraction passant entre 58° et 61°/11,5 mm. 2,62 gr. de cette fraction sont chauffés en tube scellé à l'autoclave pendant 2 heures à 115°-120° avec 2,2 gr. d'acroléine. Après refroidissement l'acroléine en excès est d'abord éliminée à la température ordinaire sous pression réduite, puis la distillation du résidu fournit une frac-

tion assez abondante passant à 131°-133°/12 mm. Cette fraction a donc bien le même point d'ébullition (134°-136°/17 mm.) que l'aldéhyde isohexényltétrahydrobenzoïque signalé par DIELS et qui s'est formé d'après le schéma suivant :



Notons que l'odeur agréable de cet aldéhyde, simplement signalée par DIELS, mais non identifiée, nous a semblé se rapprocher de celle de l'Acore (*Acorus calamus* : aroïdées).

Préparation d'une semicarbazone.

Nous donnerons ici en détail la technique employée pour cette préparation car ce sera la même pour toutes les semicarbazones que nous aurons à préparer dans la suite : 2 gr. d'acétate de sodium, et 1,25 gr. de chlorhydrate de semicarbazide sont triturés au mortier. Le mélange liquéfié est repris par 4 cc. d'alcool méthylique exempt d'acétone et filtré. Pour les essais qualitatifs 0,5 cc. de ce filtrat et quelques gouttes de substance suffisent. Si la semicarbazone ne précipite pas immédiatement, l'addition de quelques gouttes d'eau suffit en général pour obtenir un abondant précipité.

Dans l'expérience présente il a suffi d'une ou deux gouttes d'eau pour obtenir un précipité blanc qui essoré, séché et repris par un peu de benzène a fourni des cristaux fusibles au tube à 139°-140° (Point de fusion indiqué dans la littérature : 140°-141° [59]).

CHAPITRE III

CHOIX DE LA TECHNIQUE D'OXYDATION

Avant d'adopter une technique pour l'action de l'anhydride sélénieux sur le Myrcène, nous avons fait quelques essais préliminaires tous réalisés en phase liquide et que nous allons résumer brièvement. Mais auparavant, disons une fois pour toutes que tous les essais d'oxydation qui seront décrits dans la suite n'ont pas porté sur le produit brut dont nous disposions mais sur des fractions choisies après rectification du Myrcène technique, fractions passant toutes à des températures voisines telles que 56,5-58°/9,5 mm., 55-61°/10,5 mm., 58-62°/11 mm., 65-69°/19 mm., 66-70°/20 mm., c'est-à-dire sur des mélanges de myrcène avec un peu de méthylhepténone, la séparation de ces deux composés étant très difficile par distillation.

1° La première tentative a consisté en un simple chauffage de Myrcène et d'anhydride sélénieux : 5 gr. de Myrcène (1 mol.) et 4 gr. d'anhydride sélénieux (1 mol.) sont chauffés au bain-marie dans un petit ballon à la suite duquel sont disposés un récipient condenseur entouré d'un mélange réfrigérant glace et sel, et un barboteur à eau de chaux. Dès que la température du bain-marie atteint 25° le réactif commence à jaunir légèrement, puis peu à peu devient rouge. A 73° départ extrêmement rapide et violent de la réaction. Des vapeurs rouges envahissent tout l'appareil et sortent par le barboteur après avoir déposé du sélénium rouge sur les parois de tous les tubes. Notons que l'eau de chaux a été souillée pendant la phase violente de l'expérience mais non troublée.

2° Dans cette seconde expérience nous avons tenté de modérer la violence de la réaction précédente en opérant en présence d'un grand excès de Myrcène et en n'ajoutant l'anhydride sélénieux que par petites quantités à la fois. Cette manipulation a été faite dans un ballon à trois tubu-

lures muni d'un thermomètre et suivi d'un récipient condenseur plongeant dans un mélange réfrigérant glace et sel. Dans le ballon qui sera chauffé doucement au bain-marie sont introduits 50 gr. de Myrcène et environ 0,50 gr. d'anhydride sélénieux. L'oxyde jaunit, puis rougit, et quand la température du bain atteint 90°, on observe un boursoufflement du réactif oxydant et un léger bouillonnement du liquide. Le chauffage est alors interrompu, et après refroidissement jusqu'à 60°, on rajoute environ 1 gr. d'anhydride sélénieux pulvérisé qui rougit immédiatement. Le chauffage est repris et la réaction repart comme précédemment mais cette fois à 77-78°. Après refroidissement jusqu'à 55°, une nouvelle addition de 1 gr. d'anhydride sélénieux est faite et le bain-marie est chauffé à nouveau progressivement. Dès que la température du bain atteint 77°, nous assistons à un départ très violent et soudain de la réaction, provoquant comme dans le premier essai l'apparition de vapeurs roses envahissant tout l'appareil, et que le mélange réfrigérant glace et sel n'arrive pas à condenser. De plus une légère odeur de formol confirme que l'oxydation directe du Myrcène par l'anhydride sélénieux ne peut se faire sans déclenchement brutal de la réaction et coupure de la molécule, au-dessus d'une certaine température (77-78°) même en présence d'un grand excès de la substance à oxyder, à savoir dans le cas présent : 10 molécules de Myrcène pour 0,62 molécules d'oxydant.

3° Cette manipulation sera conduite également avec un grand excès de Myrcène : 50 gr. (1 mol.) pour 10 gr. (0,25 mol.) d'anhydride sélénieux qui seront ajoutés progressivement au cours de l'expérience. De plus, la réaction qu'une agitation mécanique rendra plus régulière sera maintenue pendant toute sa durée à une température inférieure à celle où l'oxydation s'effectue violemment (77-78° du bain-marie).

Dans le même appareil que celui utilisé dans l'essai précédent muni simplement d'un agitateur mécanique en plus, l'opération est commencée avec seulement 1 gr.

d'oxyde sélénieux. Au fur et à mesure que la température du bain-marie s'élève, de petites quantités d'oxydant sont ajoutées : 1 gr. à 45°-1,5 gr. à 55°-1,50 gr. à 59°, température à laquelle l'anhydride sélénieux qui a commencé à rougir à partir de 35° est rapidement réduit dès qu'il entre en contact avec le myrcène. A partir de ce moment le reste du réactif sera ajouté par petites portions et le chauffage continué très prudemment jusqu'à 63°. A chaque addition d'oxyde sélénieux, il est bon d'accélérer fortement la vitesse de l'agitateur pour bien assurer sa répartition et éviter qu'il ne s'accumule au fond du ballon.

Une fois l'addition de tout l'oxyde terminée, une température de 63-65° sera maintenue pendant encore une demi-heure sans provoquer de départ violent de la réaction, mais simplement à la dernière minute la formation de vapeurs blanches assez peu abondantes qui remplissent le ballon et disparaissent très vite.

Cette expérience a été recommencée avec 135 gr. de Myrcène et 27 gr. d'anhydride sélénieux et l'apparition des vapeurs blanches a été évitée en ne dépassant pas une température de 63°.

Les résultats obtenus par ce mode opératoire sont déjà plus satisfaisants que ceux des oxydations initiales. On verra plus loin de quelle manière nous avons isolé les produits issus de ces opérations.

4° Cet essai qui a consisté en l'addition progressive au Myrcène, chauffé au bain-marie, d'une solution alcoolique d'anhydride sélénieux, nous a fourni la technique finalement adoptée. Celle-ci nous a permis en effet de modérer facilement l'allure violente de la réaction, tout en assurant une meilleure répartition de l'oxydant. Nous la décrirons en détail dans le chapitre concernant la préparation et les constantes physiques des dérivés hydroxylés et carbonylés entrevus.

CHAPITRE IV

ISOLEMENT DES FRACTIONS CONTENANT DES DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ET CARBONYLÉS

Les produits obtenus dans les deux expériences du troisième type, et dans les essais en milieu alcoolique sont distillés sous pression réduite de l'ordre de 10 mm. Après élimination d'une grande quantité de Myrcène non attaqué Eb. de 50° à 70°/9,5 mm., nous avons isolé d'abord des fractions de tête passant toutes au-dessous de 108°/10 mm. et à l'étude desquelles nous ne nous sommes pas immédiatement attachés à cause de la présence certaine de méthylhepténone. Comme nous le verrons leur étude sera reprise avec profit ultérieurement.

A la suite de ces têtes et après un certain nombre de laborieuses rectifications, nous avons isolé certaines fractions dont les plus importantes apparaissent groupées dans le tableau I avec leurs constantes physiques.

Recherche du sélénium. — Des recherches qualitatives faites suivant la technique indiquée précédemment pour le dosage du sélénium dans les matières organiques, nous ont montré que toutes ces fractions contenaient plus ou moins de sélénium, les trois premières n'en renfermant que des traces, et les suivantes des petites quantités croissantes avec les points d'ébullition, les plus fortes proportions ayant été trouvées pour les fractions colorées en jaune.

TABLEAU I.

Fractions à peu près incolores		Quantités obtenues	Densités	$n_D^{18^\circ}$
Obtenues par distillation des produits passant entre 108° et 120°/10,9 mm.	112°-115°/12,5 mm.	2 cc.	$D_4^0 = 0,9376$ $D_4^{24} = 0,9189$	1,5021
	115°-117°/12,5 mm.	2,2 cc.	$D_4^0 = 0,9423$ $D_4^{40} = 0,9280$	1,5032
	117°-120°/12,5 mm.	3 cc.	$D_4^0 = 0,9447$ $D_4^{21} = 0,9323$	1,5048
Obtenues par distillation des produits passant entre 120° et 130°/10,9 mm.	115°-118°/10,5 mm.	2,2 cc.		1,506
	118°-121°/10,5 mm.	1,8 cc.	$D_4^0 = 0,9829$ $D_4^{40} = 0,9679$	1,508
	121°-125°/10,5 mm.	1,5 cc.	$D_4^0 = 1,0118$ $D_4^{40} = 0,9994$	1,5116
	125°-131°/10,5 mm.	1,2 cc.	$D_4^0 = 1,0621$ $D_4^{40} = 1,0448$	1,5174
Fractions colorées en jaune				
Obtenues par distillation des produits colorés passant après 130°/10 mm.	110°-115°/9,5 mm.	1 cc.	$D_4^0 = 1,0070$ $D_4^{20} = 0,9926$	1,505
	115°-120°/9,5 mm.	1,3 cc.	$D_4^0 = 1,0329$ $D_4^{48} = 1,0191$	1,51
	120°-130°/9,5 mm.	2,8 cc.	$D_4^0 = 1,0918$ $D_4^{48} = 1,0745$	1,5189
	130°-139°/9,5 mm.	2 cc.	$D_4^0 = 1,1679$ $D_4^{48} = 1,1512$	1,529

ESSAI AVEC L'ACÉTATE DE SEMICARBAZIDE.

Quelques essais faits au hasard nous ont montré que les fractions à bas point d'ébullition contenaient le plus de dérivés carbonylés. Une recherche a été alors entreprise sur toutes les fractions dont nous disposions, y compris les

fractions de tête (une douzaine de fractions) que nous avons négligées jusque-là. Nous avons fait ainsi environ 25 essais, en opérant chaque fois avec trois gouttes de substance suivant la technique déjà indiquée pour la préparation des semicarbazones. Les résultats sont consignés ci-après, les fractions étant disposées suivant le même ordre que dans le tableau I.

Fractions de têtes Eb 10 mm. < 10°	Précipité abondant
109°-112°/12,5 mm.	précipité abondant
112°-115°/12,5 mm.	—
115°-117°/12,5 mm.	—
117°-120°/12,5 mm.	précipité peu abondant
115°-118°/10,5 mm.	traces de précipité
118°-121°/10,5 mm.	—
121°-125°/10,5 mm.	pas de précipité
125°-131°/10,5 mm.	—
110°-115°/9,5 mm.	traces de précipité
115°-120°/9,5 mm.	pas de précipité
120°-130°/9,5 mm.	—
130°-139°/9,5 mm.	—

L'examen de ce tableau nous montre à première vue que les fractions ne donnant pas de semicarbazone commencent à passer aux environs de 115°/10,5 mm. D'autre part, les fractions précipitant abondamment par l'acétate de semicarbazide ne distillent pas au delà de 115°-118°/10,5 mm.

Cette démarcation assez nette nous permet de diviser l'étude de ces produits d'oxydation en deux parties suivant leur comportement vis-à-vis de ce réactif du carbonyle.

1° Fractions précipitant par l'acétate de semicarbazide.

Ainsi que le montre la précipitation abondante des semicarbazones, toutes ces fractions contiennent des dérivés carbonylés, aldéhydiques ou cétoniques, qu'il s'agit d'essayer de séparer par des rectifications appropriées. Aussi, dans ce

but, elles sont toutes réunies, en exceptant les deux fractions 112°-115°/12,5 mm. et 115°-117°/12,5 mm. et le mélange obtenu (12,75 cc.) est rectifié. Ci-après les résultats :

Fractions isolées	Quantités obtenues	Couleur	Essai à l'acétate de semicarbazide
55°-65°/9,5 mm.	1 cc.	Incolore	++
65°-68°/9,5 mm.	0,4 cc.	—	++
68°-82°/9,5 mm.	1,2 cc.	légèrement jaune	++
82°-100°/9,5 mm.	1 cc.	—	++
100°-115°/9,5 mm.	4,2 cc.	—	+++
115°-120°/9,5 mm.	0,7 cc.	—	+

Nous avons indiqué pour la cinquième fraction par le signe +++ la précipitation particulièrement abondante, rapide, par l'acétate de semicarbazide, l'addition d'une goutte d'eau au mélange de réactif et de substance provoquant la prise en masse presque instantanée du liquide.

Cette fraction très riche en dérivés carbonylés, sera réunie aux deux fractions laissées de côté précédemment 112°-115°/12,5 mm. et 115°-117°/12,5 mm. et une nouvelle rectification sur le mélange obtenu (8,4 cc.), conduit aux résultats suivants :

1° 94°-101°/9,5 mm.....	0,4 cc.	légèrement jaune
2° 101°-104°/9,5 mm.....	1,5 cc.	—
3° 104°-108°/9,5 mm.....	2 cc.	—
4° 108°-111°/9,5 mm.....	1,2 cc.	—
5° 111°-114°/9,5 mm.....	1 cc.	—
6° 114°-115°/9,5 mm.....	0,5 cc.	—

Les semicarbazones des fractions provenant de ces deux dernières rectifications ont été préparées à nouveau, en opérant sur 10 gouttes de produit de façon à permettre des recristallisations successives dans le benzène, ou mieux dans l'alcool méthylique, jusqu'à constance du point de fusion.

Signalons les précipités particulièrement abondants donnés par les fractions 101°-104°, 104°-108°, et 108°-111°/9,5 mm. les deux premières se prenant en masse par simple mélange avec le réactif, sans addition d'eau.

D'autre part, la fraction 111°-114°/9,5 mm. n'a donné qu'un précipité peu abondant et caséeux que nous n'avons pas étudié et la fraction 114°-115°/9,5 mm. un précipité en quantité trop faible pour être essoré et recristallisé.

Voici les points de fusion (pris au tube) des semicarbazones issues des fractions de ces deux rectifications :

Semicarbazone de la fraction :	P. F.
55°-65°/9 mm. 5	130°-132°
65°-68°/9 mm. 5	126°-128°5
68°-82°/9 mm. 5	122°-125°
82°-100°/9 mm. 5	150°-152°
101°-104°/9 mm. 5	158°-161°
104°-108°/9 mm. 5	158°-161°
108°-111°/9 mm. 5	155°-167°

Ces points de fusion sont d'une appréciation difficile, le passage de l'état solide à l'état liquide se faisant sur un intervalle de plusieurs degrés. Au bloc Maquenne la fusion instantanée s'observe bien plus nettement et les températures de fusion sont ici très différentes des déterminations au tube. Pour les trois dernières semicarbazones, on a :

Semicarbazone de la fraction :	P. F.
101°-104°/9 mm. 5	168°-169°
104°-108°/9 mm. 5	168°-169°
108°-111°/9 mm. 5	167°-169°

D'autre part, les constantes correspondantes de la méthylhepténone, des citrals *a* et *b*, sont :

	Méthylhepténone	Citral a	Citral b
Point d'ébullition	58°/10 mm.	118°-119°/20 mm.	117°-118°/20 mm.
P. F. de la semicarbazone	Environ 135°	164°	171°

En considérant les points de fusion déterminés précédemment, nous constatons que le premier 130° - 132° se rapproche beaucoup de celui de la semicarbazone de la méthylhepténone, ainsi que les deux suivants 126° - 128° 5 et 122° - 125° dont l'abaissement est certainement dû à un mélange avec les semicarbazones d'autres produits carbonylés. Cette méthylhepténone provient, comme nous l'avons déjà mentionné, du Myrcène utilisé dans l'oxydation. La meilleure preuve en est qu'une fraction isolée par rectification du Myrcène technique et identique à celles mises en œuvre dans les expériences d'oxydation fournit elle-même avec l'acétate de semicarbazide un précipité blanc caséux qui essoré, séché, et recristallisé deux fois dans l'alcool méthylique accuse un point de fusion au tube de 131 - 133° .

Il reste donc à examiner les semicarbazones des quatre dernières fractions bouillant entre 82 et 111° /9 mm. 5. En écartant de suite la quatrième (82° - 100° /9,5 mm.) qui risque de contenir encore de la méthylhepténone, nous restons en présence de trois fractions se révélant à première vue, par leurs points d'ébullition, et les points de fusion de leurs semicarbazones, très voisines des citrals *a* et *b*.

Le passage du Myrcène au Citral paraît peu probable il ne s'interprète que par des mécanismes de réaction très compliqués, néanmoins nous n'avons écarté définitivement cette transformation qu'après un essai négatif d'obtention d'un dérivé caractéristique du citral, l'expérience comparative étant effectuée sur un échantillon de citral pur. Nous avons choisi la préparation de l'acide citrylidène- α -cyanacétique faite suivant la technique indiquée par TIE-MANN [79].

ACIDE CITRYLIDÈNE- α -CYANACÉTIQUE.

Pour préparer cet acide, on mélange une solution d'une molécule d'acide cyanacétique dans trois parties d'eau avec deux molécules de soude (sous forme de lessive à 30 %) et la solution alcaline obtenue est agitée avec une molécule de citral. Si le citral est pur il se dissout complètement. Par

acidification de la solution, l'acide citrylidène- α -cyanacétique formé se sépare en peu de temps soit sous forme d'une huile qui se concrète, soit tout de suite cristallisé. L'acide purifié par recristallisation dans du benzène chaud, ou dans un mélange d'un peu de benzène et de ligroïne, se présente sous forme de cristaux jaunes fusibles à 122°.

Cette technique a tout d'abord été appliquée à un échantillon de référence. En partant de 0,55 gr. de citral pur, et de 0,332 d'acide cyanacétique, nous avons bien constaté la solubilisation de l'aldéhyde et la séparation d'une huile brune après acidification par l'acide sulfurique. Cette huile brune, qui se concrète, a bien donné, après recristallisation, des cristaux jaunes fondant au tube à 121°-122°.

Par contre, l'expérience conduite de la même façon avec 0,316 gr. de la fraction 104°-108°/9,5 mm. et 0,184 gr. d'acide cyanacétique n'a pas abouti à un résultat positif. Malgré une agitation énergique et prolongée, la substance ne se solubilise pas dans la solution alcaline. De plus, après repos, l'acidulation de la couche aqueuse soutirée, ne provoque aucune séparation ni d'huile brune, ni de cristaux.

On peut dès lors écarter définitivement l'hypothèse de la formation de citral.

Analyse d'une semicarbazone. — L'analyse a porté sur la semicarbazone de la fraction 104°-108°/9,5 mm., et les résultats théoriques ont été calculés pour un aldéhyde ou une cétone de formule $C_{10}H_{14}O$ dont la formation a été montrée probable dans le chapitre premier de cette étude.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{14}O$	Erreur %
C %.....	63,76	63,77	0,01
H %	7,98	8,21	2,80
N %	19,75	20,28	2,61

Ces résultats nous permettent donc de conclure que les fractions passant entre 101° et 111°/9,5 mm. obtenues par action de l'anhydride sélénieux sur le Myrcène renferment au moins un composé carbonylé, de formule brute $C_{10}H_{14}O$.

2° Fractions ne précipitant pas par l'acétate de sémicarbazide.

Il était logique de penser que ces fractions pouvaient contenir des dérivés hydroxylés, alcools primaires ou secondaires, correspondant aux dérivés carbonylés dont nous venons de montrer la présence dans les fractions précédant celles-ci.

Par acétylation pyridinée, méthode établie par R. DELABY et S. SABETAY [23] pour évaluer la teneur en alcools primaires et secondaires libres des huiles essentielles, en présence d'alcools tertiaires, nous avons pu effectivement non seulement montrer l'existence de ces dérivés, mais encore estimer approximativement la richesse en alcools de certaines fractions.

Nous avons confirmé la présence de ces combinaisons par la préparation d'un ester acétique et détermination de son indice de saponification, mais nous n'avons pu malheureusement réussir à préparer un ester phénylcarbamique.

TECHNIQUE DES ACÉTYLATIONS PYRIDINÉES.

Préparer d'abord le « mélange acétylant » avec une partie d'anhydride acétique, pour deux parties de pyridine, chauffée préalablement à reflux sur de la baryte caustique, puis distillée sur ce même déshydratant.

On emploie pour chaque acétylation, deux ballons en Pyrex, à col et réfrigérant rodés, le réfrigérant étant formé simplement par un tube long de 1 m., assez large pour permettre facilement l'introduction d'eau. Tout l'appareillage doit être rigoureusement sec.

Introduire dans un des ballons 0,3 à 3 gr. de substance à analyser, et 5 cm³ de mélange acétylant mesurés avec une pipette de 5 cm³ à un trait, à écoulement libre vertical, et terminée par un ajutage cylindrique qui régularise la forme du jet. (Le volume de réactif est arbitraire. Il suffit qu'il y

ait toujours un excès d'anhydride acétique, soit une proportion 2 à 3 fois plus grande que la théorie ne l'exige.) Dans le second ballon, introduire seulement 5 cm³ de mélange acétylant. Les ballons qui doivent plonger dans l'eau bouillante sont chauffés au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure à 1 heure (en général 1/2 heure suffit).

Au bout de ce temps, en vue de décomposer l'excès d'anhydride acétique, 50 cm³ d'eau sont ajoutés par le haut du réfrigérant, et le chauffage au bain-marie bouillant est continué pendant 15 minutes en agitant de temps en temps. Après refroidissement, soit transvaser le liquide dans un bécher de 250 cm³, soit titrer, comme nous l'avons fait, directement dans le ballon à acétylation, avec la potasse alcoolique demi-normale, en présence de phtaléine de phénol comme indicateur.

Calcul. — Le témoin exigeant N cm³ de solution alcaline demi normale, et l'acétylation de p gr. de substance exigeant n cm³ de la même solution, on a, tenu compte de l'indice du produit analysé, exprimé par IA :

$$\% \text{ en alcool de poids moléculaire } M = \frac{\left(N - n + \frac{p \times \text{IA}}{28} \right) M}{20 p}$$

Nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs de l'indice d'acide, car il s'est trouvé négligeable.

Pour nous familiariser avec la technique nous avons fait deux essais préalables sur des composés connus : géraniol et thymol. Ensuite nous l'avons appliquée à certaines fractions, qui ont donné les résultats suivants, les proportions centésimales étant celles d'un alcool primaire ou secondaire C₁₀H₁₆O (P. M : 152) dont la formation a été envisagée au chapitre I.

Substance analysée	Poids de substance mis en œuvre	Durée du chauffage	Résultat
Géraniol	0,3682	1 h.	94,3 %
Thymol	0,9186	1 h.	98,2 %
Fraction : 118°-121°/10,5 mm. ...	0,3077	1 h.	86,7 %
Fraction : 121°-125°/10,5 mm. ...	0,342	1 h.	79,6 %
Fraction : 125°-131°/10,5 mm. ...	0,277	1 h.	57,3 %
Fraction jaune : 120°-130°/9,5 mm.	0,399	1 h.	47,7 %

La présence du groupement fonctionnel alcool dans ces fractions est donc prouvée. De plus, on remarque que les fractions les plus riches en hydroxyle sont celles qui distillent incolores, immédiatement après les produits précipitant par l'acétate de semicarbazide. Les liquides jaunes à point d'ébullition plus élevé, et souillés de plus grandes quantités de sélénium, voient leur richesse en alcools diminuer fortement. Peut-être renferment-elles des sélénites d'alcoyles : nous n'avons pas entrepris de recherches approfondies sur ce point particulier (voir cependant fin du chapitre V).

PRÉPARATION D'UN ESTER ACÉTIQUE.

Afin de pouvoir obtenir une quantité suffisante d'ester pour déterminer un indice de saponification, nous avons dû le préparer à partir d'un mélange des fractions précédentes, incolores et jaunes, soit en tout 5,005 gr. de liquide. A ce mélange disposé dans un ballon à acétylation, on ajoute un grand excès d'anhydride acétique (13 gr.) et 0,50 gr. d'acétate de sodium fondu. Le ballon est chauffé au bain d'huile, pendant 1 h. 30 à 145-150°. Après une nuit de repos le produit pris en gelée est traité par un peu de glace pilée et dès que celle-ci est fondue épuisé par 30 cm³ d'éther. La solution étherée est neutralisée par une longue agitation avec du

bicarbonate de sodium, le ballon qui la contient étant toujours maintenu dans de la glace. Puis après séchage sur du sulfate de sodium anhydre, et élimination de l'éther au bain-marie, le résidu jaune orangé obtenu est distillé sous vide fournissant les fractions suivantes :

1° 115°-120°/12 mm.	0,4 cc. jaune
2° 120°-124°/12 mm.	1,4 cc. jaune

La seconde fraction, très odorante doit renfermer l'ester attendu. Pour déterminer son indice de saponification, 0,232 gr. sont chauffés à l'ébullition à reflux pendant une heure avec 4 cm³ de potasse alcoolique N/2 et 5 cm³ d'alcool à 95°. Un titrage par une solution N/2 d'acide chlorhydrique indique alors qu'une quantité de potasse correspondant à 278 mgr. par gramme de produit a été consommée pendant la saponification. D'autre part, l'indice de saponification calculé pour l'ester acétique d'un alcool C₁₀H₁₆O, étant de 287 mgr. l'erreur de 3,1% séparant ces deux chiffres permet de conclure que les fractions traitées contiennent bien un dérivé hydroxylé, ou un mélange de dérivés hydroxylés répondant à cette formule.

Essai de préparation d'un ester phénylcarbamique. — Divers essais d'addition de l'isocyanate de phényle ont été faits sur les fractions alcooliques précédentes. Soit en abandonnant pendant une nuit à la température du laboratoire, soit en opérant à des températures plus élevées (jusqu'à 150°) nous n'avons obtenu que des cristaux fusibles vers 233-236°, c'est-à-dire des cristaux de diphénylurée (Diphénylurée sym. : P. F. : 235°).

CHAPITRE V

PRÉPARATION ET CONSTANTES PHYSIQUES DES DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ET CARBONYLÉS

Pour continuer l'étude des dérivés hydroxylés et carbonylés entrevus, il nous a fallu à plusieurs reprises recommencer l'action de l'anhydride sélénieux sur le Myrcène.

Grâce aux indications données par les expériences précédentes, nous avons pu séparer d'une manière plus simple et plus précise que dans les essais préliminaires, les fractions intéressantes.

Nous avons fait successivement trois opérations ayant porté sur 168, 300 et 637 gr. de Myrcène, avec des proportions relatives de Myrcène et d'anhydride sélénieux d'environ 1 molécule de Myrcène pour 0,5 molécule d'oxydant.

Nous avons recueilli chaque fois les mêmes quantités de sélénium précipité relativement à la quantité d'oxyde mis en jeu, et nous avons abouti à des produits absolument identiques mais recueillis sous des pressions différentes : 10 à 11,5 mm. pour la première, 17 à 19 mm. pour les deux suivantes.

Voici la technique d'une des trois préparations mentionnées avec le détail des rectifications aboutissant à l'isolement des fractions intéressantes.

Technique de la préparation.

L'opération est conduite avec 637 gr. de Myrcène (1 mol.) 260 gr. d'anhydride sélénieux (0,5 mol.) et 450 cc. d'alcool éthylique, dans un ballon à trois tubulures de deux litres, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant, et d'une ampoule à brome. Le ballon contenant le Myrcène est chauffé au bain-marie. La solution d'anhydride sélénieux

dans l'alcool est disposée dans l'ampoule à brome et ajoutée progressivement au Myrcène dès que la température du bain-marie atteint 50°. Pendant toute la durée de cette addition qui dure deux heures la température s'élève doucement de 50° à 80°. A ce moment, le chauffage est légèrement poussé, et une température de 95°-96° est maintenue pendant encore une heure. Après refroidissement le liquide brun noir est filtré, abandonnant sur le filtre du sélénium noir qui est pesé après lavage à l'alcool, éther et séchage ; soit 29 gr. de sélénium au lieu des 185 gr. théoriques. Le filtrat est alors distillé au bain-marie sous pression réduite. On récupère ainsi, d'abord l'alcool, puis sous 53 mm. une fraction de 98 gr. passant entre 86° et 88° et consistant en Myrcène non attaqué mélangé d'un peu d'alcool.

La distillation est ensuite continuée sous un vide plus poussé fournissant les trois fractions suivantes :

- I. 35°-65°/1 mm. : 10 gr. Encore un peu de Myrcène ;
- II. 65°-105°/1 mm. : 182, 5 gr. d'un produit jaune d'or ;
- III. 105°-103°/1 mm. : 90 gr. d'un produit rouge passant avec forte décomposition et projections très violentes ;
- IV. Résidu : rouge foncé complètement pris en masse à la température ordinaire.

Disons tout de suite que la fraction III et le résidu ainsi que les produits similaires obtenus dans les autres préparations ne nous ont rien donné d'intéressant. Leur purification a été tentée sans succès dans des essais qui seront rapportés dans la suite.

La fraction II (65°-105°/1 mm.) est redistillée pour une première séparation grossière entre dérivés hydroxylés et carbonylés. Cette distillation fournit 12,4 gr. de produits de tête passant entre 60° et 105° sous 20 mm., et deux fractions abondantes :

- A. 105°-125°/20-18 mm..... 69,1 gr. jaune
- B. 125°-145°/18 mm..... 80,2 gr. jaune

A partir de ces deux dernières fractions, la séparation des dérivés hydroxylés et carbonylés peut être réalisée en quatre étapes dont nous donnons le détail en faisant figurer à côté de chaque fraction par des signes + ou —, les résultats des essais à l'acétate de semicarbazide, qui nous ont aidé à mieux déterminer la frontière entre les deux sortes de composés.

1° *Distillation de la fraction B :*

I. 115°-123°/17 mm.	5 gr.	+
II. 123°-125°/17 mm.	6 gr.	—?
III. 125°-127°/17 mm.	10 gr.	—
IV. 127°-130°/17 mm.	18 gr.	—
V. 130°-140°/17 mm.	22 gr.	—
VI. 140°-145°/17 mm.	12 gr.	—

2° *Distillation de la fraction A à laquelle on ajoute la fraction I 115°-123°/17 mm. de la distillation précédente.*

I. 85°-107°/17,5 mm.	5 gr.	Têtes
II. 107°-113°/17,5-17 mm.	8 gr.	++
III. 113°-119°/17 mm.	27,5 gr.	+++
IV. 119°-124°/17 mm.	22 gr.	++
V. 124°-127°/17 mm.	7 gr.	+
VI. 127°-133°/17 mm.	5,5 gr.	—

3° *Distillation de toutes les fractions précipitant par l'acétate de semicarbazine : c'est-à-dire les fractions II, III, IV et V de la distillation précédente. Nous avons ajouté à ce mélange environ 10 gr. de produits analogues passant entre 113° et 123° sous 18,5 mm. et qui restaient de la préparation précédente.*

Dérivés carbonylés	I. 80°-113°/17 mm.	4,5 gr.
	II. 113°-116°/17 mm.	24 gr.
	III. 116°-119°/17 mm.	19 gr.
	IV. 119°-123°/17 mm.	22 gr.
	V. 123°-130°/17 mm.	10 gr.

Les fractions II, III et IV, liquides à peu près incolores, sont les plus riches en dérivés carbonylés, la fraction V étant encore souillée de produits hydroxylés.

4° *Distillation de toutes les fractions ne précipitant pas par l'acétate de semicarbazide.* — A savoir les fractions II, III, IV, V et VI de la première distillation et la fraction VI de la deuxième distillation. Nous avons également ajouté au mélange environ 12 gr. de produits analogues passant entre 125° et 145°/19 mm. et provenant de la préparation précédente.

Dérivés hydroxylés	I. 108°-123°/17 mm.	1,5 gr.
	II. 123°-128°/17 mm.	25,5 gr.
	III. 128°-132°/17° mm.	24,5 gr.
	IV. 132°-140°/17 mm.	19,5 gr.
	V. 140°-145°/17 mm.	13 gr.

Les dérivés isolés au cours de cette préparation étant destinés particulièrement à l'étude des spectres Raman, nous en avons déterminé les indices de réfraction et certaines densités (voir tableau II).

TABLEAU II.

Fractions obtenues		n_D^{19}	Densités
Dérivés carbonylés.	113°-116°/17 mm.	1,5009	$D_4^{0°} = 0,9362$ $D_4^{19°} = 0,9175$
	116°-119°/17 mm.	1,501	
	119°-123°/17 mm.	1,501	
Fraction intermédiaire	123°-130°/17 mm.	1,5032	$D_4^{0°} = 0,9937$ $D_4^{19°} = 0,9817$
Dérivés hydroxylés.	123°-128°/17 mm.	1,5052	
	128°-132°/17 mm.	1,5086	
	132°-140°/17 mm.	1,5154	
	140°-145°/17 mm.	1,529	

Ainsi que le montrent les résultats donnés dans ce tableau, les chiffres trouvés sont du même ordre que ceux

obtenus sur les premières fractions isolées au début de cette étude et la valeur de l'indice de réfraction croît avec l'élévation du point d'ébullition.

C'est sur toutes ces fractions ainsi définies, et sur celles provenant des deux autres préparations, que seront poursuivies les recherches sur la constitution des dérivés hydroxylés et carbonylés. Pour éviter toute confusion, nous avons groupé dans le tableau III toutes les fractions utilisées au cours de ces recherches, en indiquant leur provenance. De plus, ce tableau met en évidence l'identité d'allure de la réaction au cours de ces trois préparations, conduites d'ailleurs de la même manière, la seule différence provenant des quantités de matières premières mises en œuvre.

TABLEAU III.

Matières premières	Première opération	Deuxième opération	Troisième opération
Myrcène	168 gr.	300 gr.	637 gr.
SeO ₂	75 gr.	130 gr.	260 gr.
Alcool à 95° ..	150 cc.	250 cc.	450 cc.
Sélénium précipité	8,55 gr.	15,22 gr.	29 gr.
Sélénium théorique	53,58 gr.	92,52 gr.	185 gr.
Eb.	105°-108°/11,5 mm.	113°-116°/19 mm.	113°-116°/17 mm.
Dérivés	108°-113°/11,5 mm.	116°-121°/18,5 mm.	116°-119°/17 mm.
Carbonylés	113°-115°/11,5 mm.	121°-123°/18,5 mm.	119°-123°/17 mm.
Eb.	116°-120°/10,5 mm.	125°-128°/19 mm.	123°-128°/17 mm.
Dérivés	120°-124°/10,5 mm.	128°-131°/19 mm.	128°-132°/17 mm.
Hydroxylés	124°-128°/10,5 mm.	131°-134°/19 mm.	132°-140°/17 mm.
	128°-132°/10,5 mm.	134°-137°/19 mm.	140°-145°/17 mm.
	132°-136°/10,5 mm.	137°-145°/19 mm.	

RÉSIDUS ET FRACTIONS COLORÉES EN ROUGE.

Nous avons déjà signalé ces résidus et ces fractions très colorées qui distillent très difficilement. Pour les purifier nous avons tout d'abord tenté d'en précipiter du sélénium,

soit par divers liquides, éther, chloroforme, acétate d'éthyle, etc..., soit par des réducteurs, gaz sulfureux ou acide sulfhydrique. Ces essais n'ont pas abouti.

Ayant remarqué d'autre part l'assez grande solubilité des résidus dans l'anhydride acétique, nous avons pensé que par acétylation nous pourrions arriver à récupérer une certaine quantité de produits hydroxylés. Dans ce but environ 100 gr. de ces résidus, repris par de l'anhydride acétique, ont été chauffés au bain d'huile vers 135° pendant 1 h. 30. Après refroidissement le produit est versé dans de la glace, neutralisé par du bicarbonate de sodium, et repris par de l'éther. La solution étherée une fois séparée, l'évaporation du solvant abandonne un résidu qui par distillation fournit seulement 1,5 gr. d'un liquide orangé passant entre 70° et 105° sous une pression de 12 mm. L'utilisation de ces résidus n'est donc pas réalisable par ce procédé.

Nous avons pensé aussi à saponifier les fractions très colorées, en admettant la présence hypothétique dans ces fractions d'un sélénite de myrcényle de P. M. : 397. Nous avons ainsi chauffé à reflux pendant une heure 7,7 gr. de substance, avec 75 cc. de potasse alcoolique N/2. Après refroidissement, l'élimination de l'alcool n'a laissé qu'un résidu goudronneux, indistillable, et insoluble dans l'éther.

Devant ces insuccès, nous avons décidé de laisser de côté tous les produits très colorés, pour ne nous occuper que des fractions à peu près incolores dont l'étude continue au chapitre suivant.

CHAPITRE VI

CONSTITUTION DES DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ET CARBONYLÉS

Nous nous proposons dans ce chapitre d'apporter des arguments en faveur des formules possibles pour les dérivés

hydroxylés et carbonylés indiquées dans le premier chapitre de ce travail.

L'existence et la formule brute de ces composés viennent d'être établies. Il s'agit maintenant de retrouver la présence dans leur molécule du squelette du myrcène, c'est-à-dire de montrer qu'il subsiste les deux doubles liaisons conjuguées, et d'éclaircir ensuite la nature des groupements fonctionnels, éventuellement leur degré : alcool primaire ou secondaire dans les dérivés hydroxylés, aldéhydique ou cétonique dans les dérivés carbonylés, dérivés qui dès à présent méritent respectivement les noms de Myrcénol, Myrcénal et Myrcénone.

A. — Recherche des doubles liaisons conjuguées.

Ces recherches ont comporté une détermination quantitative des doubles liaisons, une réaction spécifique des systèmes de doubles liaisons conjuguées. Elles ont été complétées par une réaction de coupure de la molécule au moyen de l'ozone.

1^o INDICE D'IODE.

Nous l'avons déterminé par la méthode de WIJS (21) au chlorure d'iode.

Le liquide de WIJS est préparé en dissolvant 9 gr. de trichlorure d'iode dans un litre d'acide acétique glacial ou dans un mélange de 700 cc. d'acide acétique glacial, et de 300 cc. de tétrachlorure de carbone. L'halogène est alors déterminé en prenant 5 cc. de liquide, en ajoutant 5 cc. d'une solution d'Iodure de potassium à 10 %, 30 cc. d'eau, et en titrant avec de l'hyposulfite de sodium N/10, et de l'amidon comme indicateur. On ajoute ensuite 10 gr. d'Iode pulvérisé et on agite pour le faire dissoudre jusqu'à ce que la teneur en halogène, déterminée de la même manière, atteigne une fois et demie celle de la première détermination. Après filtration, on peut alors diluer avec de l'acide

acétique jusqu'à ce que 5 cc. équivalent exactement à 10 cc. d'hyposulfite N/10. Nous avons effectué les essais de la manière suivante : à la substance dissoute dans environ 5 cc. de tétrachlorure de carbone, on ajoute 25 cc. de la liqueur de WIJS. Après mélange, repos à l'abri de la lumière directe du soleil pendant une à deux heures (dans le cas d'un système conjugué l'action de la solution de WIJS est prolongée jusqu'à obtention d'une valeur constante) et addition de 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 %, et de 100 cc. d'eau, on titre avec de l'hyposulfite N/10.

Si p désigne le poids de substance, n et n' les volumes d'hyposulfite consommés respectivement par le titrage, et par un essai témoin fait en même temps, l'indice d'iode est donné par la relation :
$$\text{Indice} = \frac{n' - n}{p} \times 1,269.$$

Voici consignées dans le tableau suivant, diverses déterminations, les résultats théoriques ayant été calculés en admettant que les Myrcénols, Myrcénal et Myrcénone contenant trois doubles liaisons dont deux conjuguées devaient fixer 4 atomes d'Iode.

Fractions étudiées		Poids de substance	Indice trouvé	Indice théorique	Erreur %
Fraction carbonylée	116°-121°/18,5 mm.	0,0705	331,2	338,6	2,1
	125°-128°/19 mm.	0,0665	320,5	334,2	4
Fractions hydroxylées	128°-131°/19 mm.	0,0853	325,8	334,2	2,5
	131°-134°/19 mm.	0,0734	318,1	334,2	4,8

Malgré l'écart assez appréciable séparant les résultats trouvés des chiffres théoriques, ces dosages permettent de conclure à la fixation de 4 atomes d'Iode par molécule de substance, résultat en accord avec la présence de doubles liaisons conjuguées. La fixation soit de 2 ou de 6 atomes d'Iode, aurait fourni pour les indices des valeurs de l'ordre de 167 et de 500, donc très différentes.

2° RÉACTION DE DIELS.

Nous avons vu au deuxième chapitre de cette étude que ce genre de réactions était spécifique des systèmes de doubles liaisons conjuguées.

La caractérisation du Myrcène dans la Myrcène technique a été faite par sa condensation avec l'acroléine. Nous avons cette fois-ci choisi comme « philodiène » l'anhydride maléique qui a l'avantage de donner dans un grand nombre de cas des produits de condensation cristallisés. Ainsi avec le Myrcène, il y a formation d'un nouvel anhydride fondant à 34-35° (26). Voici l'essai effectué avec une fraction carbonylée, en essayant d'appliquer la technique décrite par DIELS et ALDER pour le Myrcène.

Dans un petit ballon on introduit 2.026 gr. de substance, et 1.369 gr. d'anhydride maléique pulvérisé (léger excès sur la théorie). En agitant doucement, à la température ordinaire, l'anhydride maléique se dissout peu à peu, et le mélange s'échauffe, puis tout à coup le restant d'anhydride se dissout complètement, le liquide devient rouge et bouillonne avec émission de vapeurs et considérable élévation de température. Ensuite, pendant quelques secondes, le liquide décrépite. Puis la réaction se calme, et après refroidissement le contenu du ballon se présente sous forme d'un produit orangé, transparent, complètement solidifié, à cassure résineuse. Divers essais de distillation sous des pressions de 14,5 mm. 1,8 mm. et 0,9 mm. n'ont pas abouti.

Nous avons fait alors de nombreux essais avec des solvants variés pour obtenir des produits cristallisés à partir de cette résine. Des solvants tels que : alcool éthylique, chloroforme, tétrachlorure de carbone, alcool + xylol, acide acétique, et anhydride acétique, n'ont pas permis cette cristallisation et ont toujours restitué le produit résineux initial. Devant cet insuccès la purification a été tentée par des précipitations au moyen de liquides convenablement choisis. Des produits moins colorés, mais toujours résineux peuvent être obtenus en dissolvant la substance

dans du benzène ou du chloroforme, et en la reprécipitant par de l'éther de pétrole (70°-90°).

Pensant alors que des produits cristallisés pouvaient être obtenus à la faveur d'une expérience de condensation plus calme, nous avons recommencé l'opération avec les modifications suivantes :

a) *Essai avec un léger excès de substance carbonylée* : 0,52 gr. pour 0,296 gr. d'anhydride maléique dont l'addition est faite progressivement. Chaque fois on note une légère élévation de température, et l'on n'ajoute de nouveau du réactif que lorsque le mélange est revenu à la température du laboratoire. Une fois tout l'anhydride maléique mis en jeu, la réaction est parachevée par un chauffage de 30 minutes au bain-marie. Le contenu du ballon se présente après refroidissement sous forme d'un produit jaune clair très visqueux.

b) *Essai en présence d'un solvant* : L'anhydride maléique (0,38 gr.) est dissout dans 2,5 cc. d'éther, et la substance (0,619 gr.) est ajoutée goutte à goutte à la solution éthérée. Une fois cette addition terminée, l'évaporation de l'éther abandonne un produit jaune clair, pâteux, identique à celui obtenu dans l'essai précédent.

Ce produit n'est que très visqueux au lieu d'être solidifié comme celui obtenu dans la première expérience. De plus, il est beaucoup moins coloré, mais il n'a malheureusement pas donné de meilleurs résultats dans les essais de cristallisation.

Nous avons alors essayé d'obtenir des dérivés cristallisés de ces produits de condensation au moyen de réactifs spécifiques du groupement fonctionnel aldéhyde ou cétone. L'acétate de semi carbazide a été essayée sans succès. La paraphénylhydrazine en solution acétique ne donne aucun précipité avec la substance dissoute dans l'alcool méthylique, mais l'addition de quelques gouttes d'eau provoque la formation d'un précipité orangé qui s'attache aux parois du tube, et que nous n'avons pu faire cristalliser. Le bloc

Maquenne donne pour ce produit brut un point de fusion voisin de 170°, mais d'une appréciation difficile.

Ajoutons que nous n'avons pas été plus heureux avec la dinitro 2-4 phénylhydrazine.

La condensation de l'anhydride maléique avec une fraction alcoolique, par exemple 125°-128°/19 mm. a donné des résultats absolument identiques : combinaison rapide s'accompagnant d'une forte élévation de température, et production de produits visqueux, clairs, refusant de cristalliser. Des essais de préparation d'un ester allophanique à partir de ces produits n'ont d'autre part abouti qu'à des substances à consistance de caoutchouc.

Il ne reste donc qu'à enregistrer à la fin de ce paragraphe, la grande facilité de combinaison avec l'anhydride maléique des substances étudiées, la violence même de la réaction de condensation indiquant la présence certaine dans la molécule d'un système de doubles liaisons conjuguées.

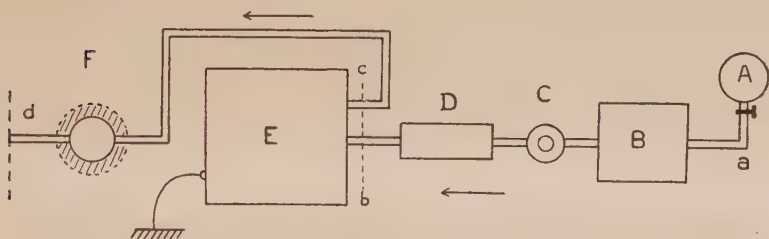
3° OZONISATION.

La coupure de la molécule à l'endroit des doubles liaisons conjuguées doit fournir de l'aldéhyde formique facile à déceler et à caractériser.

Nous avons appliqué une technique mise au point au laboratoire de M. le Professeur DELABY par M. HAGEMANN. L'appareil utilisé est un ozoneur Otto à effluve, type 301. Il reçoit de l'oxygène pur (exempt d'oxydes d'azote et d'hydrogène) desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique et passage sur de l'anhydride phosphorique. Le récipient contenant la solution à oxyder est placé dans un vase de Dewar rempli d'un mélange réfrigérant (glace et sel), le meilleur contact entre l'oxygène ozonisé et la solution étant assuré par l'emploi d'un tube barboteur en verre fritté. Ce montage (voir schéma) doit être réalisé en employant de *a* à *b* des tubes en verre et caoutchouc, et de *c* à *d* des tubes en aluminium, avec des raccords en liège silicaté. La teneur en ozone de l'oxygène après son passage dans l'ozoneur a été vérifiée, le débit étant fixé,

par un dosage volumétrique à l'iodure de potassium-hyposulfite de sodium N/10 [82].

Après des essais préliminaires faits sur le myrcène pour nous familiariser avec la technique, nous avons appliqué cette méthode d'ozonisation à une fraction alcoolique : 123°-128°/17 mm. et à une fraction carbonylée : 113°-116°/17 mm., et dans les deux cas nous sommes arrivés à mettre en évidence la formation de formol.



- A : bouteille d'oxygène et détendeur.
B : compteur minute.
C : laveur à SO_4H_2 .
D : tube à P_2O_5 .
E : ozoneur Otto.
F : barboteur pour l'ozonisation.

Marche d'une opération. — 4,25 gr. de substance sont dissous dans 30 cc. de tétrachlorure de carbone, et la solution est traversée pendant 5 heures par un courant d'oxygène ozonisé, le débit étant d'environ 15 litres, et le régime de 100 watts. A partir de la deuxième heure on perçoit déjà une nette odeur de formol. Un barboteur contenant un peu d'eau est alors disposé à la sortie de l'appareil, et à la fin de l'opération, l'odeur très nette d'aldéhyde formique de la solution, ainsi que la propriété qu'elle a acquis de réduire énergiquement le réactif de Nessler et de recolorer le réactif de Schiff, sont déjà une preuve suffisante de la formation de formol.

Après élimination totale du solvant sous pression réduite, en ne dépassant pas une température de 30°, l'ozonide se présente sous forme d'un produit huileux, jaune, et à

odeur piquante. On le décompose en ajoutant une petite quantité de glace pilée. Une fois que celle-ci est fondue, on adapte au tube abducteur du ballon à distiller, une fiole à condenser placée dans un vase de Dewar renfermant un mélange réfrigérant. Le ballon est alors doucement chauffé au bain d'huile jusqu'à la température de 115°. Le formol ayant pris naissance pendant la décomposition de l'ozonide est entraîné par la vapeur d'eau. Les liquides condensés en effet, en plus de rougir le papier de tournesol, et de sentir fortement l'aldéhyde formique, ont toutes les propriétés des aldéhydes vis-à-vis des réactifs de Schiff, Nessler, etc...

4° EFFET RAMAN.

Les données de la spectrographie Raman viennent encore confirmer dans tous les produits la forme initiale de la structure du myrcène et par conséquent la conjugaison de deux doubles liaisons sur les trois que comportent ces molécules.

Nous renvoyons plus loin au chapitre VII de cette cinquième partie où pour plus d'homogénéité nous avons rassemblé les résultats obtenus dans ces recherches physiques.

B. — Caractérisation du carbonyle. Myrcénal et myrcénones.

Nous rappelons que l'existence de l'un de ces composés ou du mélange des deux a été mise en évidence par la préparation d'une semicarbazone qui, à l'analyse, a donné des chiffres concordants avec ceux calculés pour un aldéhyde ou une cétone de formule brute $C_{10}H_{14}O$. Nous avons tenu tout d'abord à confirmer ce premier résultat par la préparation d'un autre dérivé cristallisé. Après quoi nous nous sommes efforcés de montrer l'existence simultanée du Myrcénal et de la Myrcénone dans les fractions étudiées.

1° DINITRO-2-4-PHÉNYLHYDRAZONE.

Nous l'avons préparée suivant la technique d'ALLEN [3]. On chauffe à l'ébullition dans un ballon 100 cc. d'alcool contenant 2 gr. de dinitrophénylhydrazine, et un léger excès de substance carbonylée. Après léger refroidissement l'addition de 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré provoque la dissolution de toutes les particules solides encore présentes dans le liquide, que l'on chauffe à nouveau à l'ébullition pendant deux minutes. Par refroidissement la dinitrophénylhydrazine cristallise. Nous avons obtenu en appliquant cette technique à une fraction carbonylée : 113°-116°/17 mm. de fines aiguilles rouges qui, après deux recristallisations dans l'alcool bouillant ont accusé au bloc Maquenne un point de fusion de 129,5°-130°.

L'analyse de ce dérivé a donné des résultats voisins de ceux que nous avons calculés pour la dinitrophénylhydrazone du Myrcénal $C_{16}H_{18}O_4N_4$.

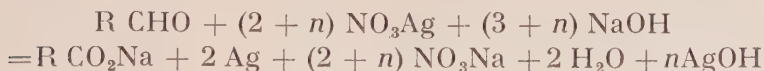
	Trouvé	Calculé	Erreur %
C %.....	58,18	58,63	0,76
H %.....	5,45	5,58	2,32
N %.....	16,96	16,98	0,1

2° MYRCÉNAL ET ACIDE MYRCÉNIQUE.

La recoloration du réactif de Schiff et la réduction du nitrate d'argent ammoniacal indiquent déjà la présence dans les fractions carbonylées d'un dérivé aldéhydique.

Une oxydation par l'oxyde d'argent en transformant cet aldéhyde en acide à même nombre d'atomes de carbone, ou acide myrcénique, a confirmé cette hypothèse.

Nous avons appliqué la méthode établie par M. DELÉPINE [24], dont la particularité consiste à produire l'oxyde d'argent au moment même de la réaction dans le milieu réagissant. Les quantités de substance à mettre en jeu sont calculées d'après la réaction :



en faisant $n = 0,1$ à 1 , ce qui revient à employer un excès d'oxyde d'argent qui assure l'intégralité de la réaction.

Voici le détail d'un essai préliminaire effectué sur du citral : Dans une solution composée de 30 cc. d'alcool à 95° (nécessaire pour solubiliser le citral) 22 cc. d'eau, 1,223 gr. de citral (1 mol.), et 3,327 gr. de nitrate d'argent (environ 2,5 mol.), on ajoute par 5 cc. à la fois et toutes les 5 minutes, 60 cc. d'une solution de soude N/2 (environ 3,7 mol.). Le ballon dans lequel se fait la réaction doit être agité et refroidi pendant toute la durée de l'addition de la soude. Après un repos de 24 heures, le contenu du ballon est filtré, le petit excès d'alcali est neutralisé par un courant de gaz carbonique. L'alcool est ensuite éliminé dans le vide, l'acide libéré par acidulation, et enlevé par plusieurs épuisements à l'éther. L'évaporation des solutions éthérées laisse un résidu assez coloré contenant l'acide géranique, naturellement trop faible pour être distillé. Nous l'avons immédiatement transformé en sel de baryum, en le traitant à l'ébullition par un peu d'eau et un excès de carbonate de baryum. Après filtration et lavage du filtre à l'eau chaude, le filtrat abandonne par évaporation un résidu que nous avons incomplètement purifié par une reprise à l'eau. Sur le produit jaunâtre obtenu, constitué par du géraniate de baryum, nous avons fait, après dessiccation pendant plusieurs heures à l'étuve à 60-70°, le dosage du baryum par la technique suivante. La substance est calcinée dans un creuset lui-même préalablement porté au rouge et pesé. Après refroidissement le résidu blanc restant dans le creuset est traité par une solution de sulfate d'ammonium à 20 %, et l'on évapore au bain d'air très doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs. Enfin on calcine. L'action du sulfate d'ammonium doit être répétée plusieurs fois jusqu'à poids constant.

Nous avons oxydé à deux reprises par la méthode décrite précédemment une fraction aldéhydique 108°-113°/11,5 mm. Nous n'avons pas tenté d'isoler l'acide myrcénique huileux formé et l'avons également transformé en sel de baryum qui a été analysé. Voici consignés dans le tableau

suivant les résultats de ces dosages. Nous avons calculé les résultats théoriques pour des sels de baryum anhydres : géraniate de baryum $C_{20}H_{30}O_4 Ba$ et myrcénate de baryum $C_{20}H_{26}O_4 Ba$.

Substance oxydée	Sel de Ba Prise d'essai	Ba % trouvé	Ba % calculé	Erreur %
Citral	0,0599	28,48	29,08	2,06
Fraction : 108°-113°/ 11,5 mm.	0,0502	28,48	29,33	2,89
—	0,0542	28,65	29,33	2,31

Ces résultats permettent de conclure de façon certaine à la nature aldéhydique de la fraction étudiée. L'existence du Myrcénal est ainsi démontrée.

Nous ne sommes malheureusement pas arrivé à mettre en évidence dans les expériences d'ozonisation déjà décrites la formation d'aldéhyde pyruvique, qui serait venue confirmer les conclusions précédentes.

3° MYRCÉNONES.

A la suite de l'expérience précédente nous avons un moment espéré être en présence de Myrcénal pur. Il n'en est rien. En effet au cours des ozonisations effectuées en vue de mettre en évidence la formation de formol, nous avons trouvé par la réaction de l'iodoforme des petites quantités d'acétone dans les liquides aqueux, après décomposition de l'ozonide. La formation de cette acétone ne peut s'expliquer que par la présence dans la substance ozonisée d'un groupement $CH_3 - C \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \parallel \end{smallmatrix} CH_3$, qui peut provenir soit d'une petite quantité de myrcène entraîné au cours des distillations, bien que le point d'ébullition du carbure soit très inférieur, soit beaucoup plus vraisemblablement d'une ou des deux Myrcénones ayant pris nais-

sance par oxydation des CH_2 activés par le voisinage des doubles liaisons (voir les formules développées des myrs p. 70).

4^o EFFET RAMAN.

Voir page 110.

C. — Caractérisation des hydroxyles. Les myrcénols.

Leur formation a été prouvée dans ce qui précède par les acétylations pyridinées et par la préparation d'un ester acétique. Nous n'avions pu malheureusement préparer un ester phénylcarbamique. Désirant obtenir un dérivé cristallisé nous avons tenté avec plus de succès la préparation d'esters allophaniques. Après quoi nous nous sommes attaché à déterminer le degré de la fonction alcool : primaire ou secondaire.

1^o ALLOPHANATES.

Nous avons préparé ces dérivés en nous inspirant des indications données par LEBOUcq [52] pour la préparation des esters allophaniques des alcools. Nous avons simplement un peu modifié la technique en opérant en présence de pyridine. Nous avons tout d'abord essayé la technique sur le géraniol dont l'allophanate a déjà été préparé par J. GRANDIÈRE [40] par l'action de l'acide cyanique, mais qui n'a pas encore été obtenu à notre connaissance au moyen du chlorure d'allophanyle.

On broie au mortier un grand excès (0,822 gr.) de chlorure d'allophanyle technique $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{COCl}$ en présence de 7,5 cm^3 de benzène cristallisable, et l'on ajoute goutte à goutte en continuant à agiter, le mélange de géraniol (0,472 gr.) et de pyridine (0,243 gr.). Il se forme une masse jaunâtre qui est abandonnée pendant 1 h. 30 à la température du laboratoire, en couvrant le mortier pour éviter l'évaporation. Après quoi l'on essore,

et la masse jaunâtre, pâteuse, obtenue est malaxé avec 10 cm³ d'eau pour décomposer le chlorure d'allophanyle n'ayant pas réagi. Après une nuit de repos en présence d'eau, la masse jaune s'est transformée en une masse blanche, grenue, qui est essorée, lavée plusieurs fois à l'eau chaude, et séchée dans le vide. La poudre blanche obtenue est reprise par 10 cm³ d'alcool bouillant que l'on filtre et qui abandonne par refroidissement de fines aiguilles blanches feutrées lesquelles après séchage accusent au tube un point de fusion de 119°-119°5 (P. F. indiqué par J. GRANDIÈRE : 119°5).

Nous avons ensuite, en appliquant exactement la technique précédente préparé les allophanates de trois fractions hydroxylées. Après deux ou trois recristallisations dans l'alcool bouillant nous avons obtenu des dérivés blancs, se présentant en disques au sein du liquide, ayant tous à peu près le même point de fusion instantané au bloc Maquenne. Fraction 125°-128°/19 mm. Allophanate P. F : 111°-113°

— 128°-131°/19 mm.	—	—	110°-111°
— 131°-134°/19 mm.	—	—	110°-111°

Ajoutons que le point de fusion ne varie pas pour des mélanges faits avec les trois produits précédents.

L'analyse du second de ces dérivés fondant à 110°-111° nous a donné des chiffres voisins de ceux calculés pour un allophanate de Myrcényle de formule C₁₂H₁₈O₃N₂.

	Trouvé	Calculé	Erreur %
C %.....	58,53	60,5	3,25
H %.....	7,41	7,56	1,98
N %.....	11,52	11,76	2,04

2° MYRCÉNOL PRIMAIRE.

La meilleure façon de montrer la nature primaire d'un alcool est de le transformer en aldéhyde par oxydation, c'est-à-dire dans le cas qui nous occupe, d'obtenir du Myrcénal à partir d'une des fractions hydroxylées. Nous avons tout d'abord tenté sans succès cette transformation

en appliquant la technique de R. DELABY et S. GUILLOT-ALLÈGRE [22] qui consiste en une oxydation chronique à basse température en milieu très oxydant.

L'action de l'anhydride sélénieux sur le Myrcène conduisant à la formation d'un mélange de dérivés hydroxylés et carbonylés, nous avons alors pensé qu'il serait peut-être possible d'effectuer par ce même oxydant la transformation du Myrcénol supposé primaire en Myrcénal.

Nous avons essayé sur la fraction 123°-128°/17 mm. Une expérience préliminaire effectuée sur quelques gouttes de produit, sans solvant, nous a montré que la réaction était brutale vers 80°. Nous avons donc opéré avec solvant en suivant exactement la technique décrite pour l'oxydation du Myrcène : Une solution de 1,59 gr. d'anhydride sélénieux (0,5 mol.) dans 5 cm³ d'alcool est ajoutée progressivement à 3,88 gr. (1 mol.) de substance chauffée au bain-marie. Une fois cette addition terminée, une température de 93°-95° est encore maintenue pendant 1 h. 30. Après quoi le produit rouge visqueux obtenu est filtré pour séparer une petite quantité de sélénium précipité, l'alcool est éliminé sous pression réduite, et le résidu distillé. Cette distillation qui se fait difficilement à cause d'une mousse abondante, fournit quelques gouttes incolores passant entre 111° et 118° sous une pression de 20 mm., c'est-à-dire bien dans les limites de passage des fractions carbonylées. Un essai à l'acétate de semicarbazide effectué sur ce produit montre la formation très abondante et sans addition d'eau d'un précipité blanc. Après essorage, ce précipité repris par de l'alcool méthylique bouillant, donne de fines aiguilles blanches que l'on sèche dans le vide et qui accusent au bloc Maquenne un point de fusion de 169°-170°, c'est-à-dire exactement le point de fusion indiqué dans le troisième chapitre de cette étude pour les semicarbazones des dérivés carbonylés. Afin de pouvoir faire le mélange d'épreuve nous avons re préparé la semicarbazone de la fraction 108°-113°/11,5 mm., contenant du Myrcénal, ainsi que l'a montré son oxydation en acide myrcénique par l'oxyde d'argent. Nous avons trouvé pour cette semicarbazone, ainsi

que pour le mélange d'épreuve un point de fusion de 169° ce qui montre bien l'identité des deux produits, la transformation du Myrcénol en Myrcénal, et par suite la nature d'alcool primaire du Myrcénol.

Nous n'avons pu confirmer cette conclusion au cours des expériences d'ozonisation. Il aurait fallu en effet effectuer l'ozonisation sur au moins 25 gr. de substance de façon à pouvoir distiller l'alcool pyruvique formé. Nous n'avons pu réaliser cette expérience par manque de matière première.

3° MYRCÉNOL SECONDAIRE.

De même que le Myrcénal était souillé de Myrcénone, nous n'avons pas isolé un Myrcénol primaire pur. La présence d'un Myrcénol secondaire, formé par l'oxydation de l'un ou l'autre des CH_2 du Myrcène activé par le voisinage des doubles liaisons, est prouvée par la formation de propanone pendant l'ozonisation, acétone que nous avons mis en évidence, comme dans le cas de la Myrcénone, au moyen de la réaction à l'iodoforme.

CHAPITRE VII

SPECTROGRAPHIE RAMAN

Grâce à l'amabilité de MM. L. PIAUX et A. GUILLEMONAT très au courant de cette méthode physique moderne, nous avons pu y avoir recours et nous les remercions sincèrement ici de leur précieuse collaboration.

Indépendamment de notre matière première le myrcène dont l'origine a été rappelée plus haut, deux fractions de dérivés hydroxylés et une de dérivé carbonylé ont été passés au spectrographe.

Ci-après les résultats obtenus dans le pointé des clichés

dont certains ont été reproduits dans la planche hors texte.

MYRCÈNE.

Le spectre obtenu ressemble beaucoup à celui qui a été publié récemment par MM. G. DUPONT et V. DESREUX (*Bull.*, 1937, 4, 422).

Nous reproduisons les deux spectres côte à côte :

Matière première de ce travail			Myrcène utilisé par G. Dupont et V. Desreux		
Fréquence	Intensité	Excitation	Fréquence	Intensité	Excitation
406	af	(k)	404	f. 1	(e)
426	af	(k)	...		
447	bf	(k)	457,4	f. 2	(e)
505	f	(k)	...		
536	f	(k)	527,4	n. 3	(e)
560	f	(k)	...		
...			573,4	f. 1	(e)
...			612	f. 1	(e)
...			673,5	n. 4	(e)
757	f	(k)	735	f. 2	(e)
...			813	f. 2	(e)
901	m	(k, e)	899	an. 6	(e)
989	f	(k)	...		
1014	f	(k)	1009	an. 4	(e)
1059	af	(k, e)	1064	an. 6	(e)
1074	af	(k, e)	...		
1109	af	(k, e)	1107	an. 6	(e)
1152	af	(k, e)	1147	n. 6	(e)
1209	cf	(e)	...		
1238	af	(k, e)	...		
1294	F	(k, i, e)	1292,5	n. 16	(e)
1312	af	(k, e)	...		
1335	af	(k)	1330	n. 2	(e)
1350	af	(k, e)	...		
1382	m	(k, i, e)	1379	n. 8	(e)
1422	aF	(k, i, e)	1418	b. 16	(e)
1452	m	(k, e)	1455	b. 16	(e)
1634	TF	(k, f, e)	1634	n. 30	(e)
1675	m	(e)	1675	n. 16	(e)
2857	aF	(k)	...		
2888	aF	(k, i)	...		
2922	bTF	(k)	...		
2972	aF	(q, k)	...		
3010	F	(q, k)	...		
3087	aF	(k)	...		



- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. Arc au fer | |
| 2. Myrcène | |
| 3. Dérivé Hydroxylé | Eb. 17 mm. : 123 - 128 |
| 4. Dérivé Carbonylé | Eb. 17 mm. : 116 - 119 |
| 5. Dérivé Hydroxylé | Eb. 17 mm. : 149 - 145 |
| 6. Arc au fer | |

Soit 10 fréquences voisines à ± 5 unités (cm^{-1}) dont 2 identiques (les deux raies éthyléniques), et 5 voisines à ± 10 unités, ce qui permet de conclure à l'identité des deux échantillons, à quelques traces d'impuretés près.

Pour le spectre de notre matière première, les abréviations ont le même sens que dans toutes les publications de MM. BOURGUEL, PIAUX, M^{lle} GREDY, etc..., c'est-à-dire :

f	faible	excitations : q	3650,1
af	assez faible	k	4046,6
m	moyenne	i	4077,8
aF	assez forte	g	4339,3
F	forte	f	4347,5
b	bande	e	4358,3
TF	très forte		

Il a été fait de chaque échantillon deux spectres, l'un avec verre GG3 de Schott, qui donne les excitations e, f, g, l'autre avec le verre UG3 de Schott, qui donne les excitations q, k, i, et les raies les plus fortes de l'excitation e.

Pour ce qui est des abréviations employées par G. DUPONT et V. DESREUX, rappelons que les intensités s'expriment de 1 à 30 pour n = net, f = flou et b = bande.

DÉRIVÉ HYDROXYLÉ. — Eb. ₁₇ = 123°-128°.

D'après nos recherches exposées précédemment, cette fraction contiendrait essentiellement du Myrcénol primaire.

Spectre observé : **548** f (e) — 678 f (e) — **903** bm (e) — 957 af (e) — **1007** m (e) — **1055** af (e) — **1100** af (e) — **1155** m (e) — **1195** af (e) — **1241** baf (e) — **1295** F (k, e) — **1334** af (e) — **1385** af (e) — **1422** aF (k, e) — **1455** af (e) — **1635** TF (g, f, e) — **1677** baF (e) — **2921** bm (k) — **3007** bm (k) — **3090** af (k).

Les 18 raies en caractères gras sont très voisines des raies du myrcène mis en œuvre. On peut en conclure que cet échantillon d'alcool a conservé le squelette du carbure, ce qui permet de supposer que l'oxydation a eu lieu en bout de

chaîne. Les transformations chimiques que nous avons réalisées confirment bien cette hypothèse.

DÉRIVÉ CARBONYLÉ. — Eb.₁₇ = 116°-119°.

542 f (k) — **560** af (k) — **748** f (k) — **905** af (k, e) — 952 f (e) — **1009** af (k, e) — **1055** f (k, e) — **1093** af (k) — **1154** af (k, e) — **1206** baf (k) — **1243** m (k, e) — 1277 f (k) — **1294** F (k, i, e) — **1336** m (k) — **1423** aF (k, i, e) — **1457** bm (k, e) — **1637** TF (k, f, e) — 1685 baF, larg. 22 (e) — **2859** aF (k) — **2920** bF (k) — **2979** m (k) — **3010** F (k) — **3089** aF (k).

Les 20 raies en caractères gras sont, cette fois encore, très voisines des raies du myrcène, ce qui montre que l'aldéhyde a bien conservé le squelette du myrcène utilisé. Cet aldéhyde doit être le produit normal d'oxydation de l'alcool qui précède.

La fréquence 1675-1677 de la double liaison trisubstituée — CH₂ — CH ≡ C (CH₃)₂ du myrcène et de l'alcool — CH₂ — CH = C(CH₃) (CH₂OH) a disparu, probablement par suite de la conjugaison entre elle et la liaison CO du groupe réducteur CHO qui remplacé le CH₃ ou le CH₂OH. L'abaissement de fréquence est ici de 38-40 unités, il est de 24 unités dans l'acroléine (1618 au lieu de 1642 dans le propène — 28 unités si l'on compare à l'alcool allylique qui donne 1646) (BOURGUEL, C. R., 1932, 194, 1736).

La fréquence de la liaison C = O est elle-même abaissée considérablement : de 1720 en moyenne pour les aldéhydes saturés (cf. MAGAT, *Tables annuelles de Constantes*, 1936), elle passe à 1685, soit 35 unités en moins. D'ailleurs, la bande large observée correspond bien à ce que l'on obtient d'habitude pour cette liaison.

DÉRIVÉ HYDROXYLÉ. — Eb.₁₇ = 140°-145°.

Nos recherches chimiques n'ont pas permis de conclusion très nette en ce qui concerne la constitution de cette

fraction alcoolique. Spectre observé : (clichés très forts)
 231 f (e) — 273 af (e) — 297 f (e) — 332 f (e) — 375 af (e)
 — 442 f (e) — 465 f (e) — 602 bm (e) — 642 f (e) — 665 f
 (e) — 696 m (e) — 802 f (e) — 830 f (e) — **893** af (e) —
 924 af (e) — 964 af (e) — **995** f (e) — **1013** f (e) — **1087** f (e)
 — **1119** af (e) — **1150** m (e) — **1201** baf (e) — **1250** af (e)
 — **1296** bm (e) — **1353** f (e) — **1378** f (e) — **1410** aF (k, e)
 — **1446** bm (e) — **1639** bF (k, e) — **1672** m (e) — **2853** aF (k)
 — **2921** blF (k) — **2977** aF (k) — **3013** aF (k) — **3088** baF (k).

Ici apparaissent encore 20 raies dont les fréquences sont voisines de celles du carbure, mais la concordance est moins nette ; notamment, la fréquence des doubles liaisons conjuguées est nettement accrue (5 unités), ce qui laisse penser que l'oxydation a eu lieu en α par rapport à l'une de ces liaisons (cf. propène, 1642 ; propénol, 1646).

REMARQUES GÉNÉRALES.

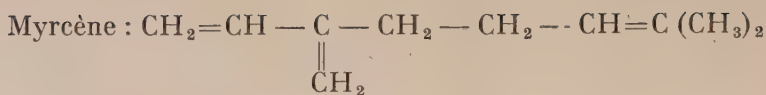
Les 4 échantillons étudiés montrent bien les 5 fréquences caractéristiques du groupe —CH=CH_2 signalées par BOURGUEL et PIAUX (*Bull.*, 1935, 2, 1968), qui sont ici :

Carbure.....	1294	—	1422	—	1634	—	3010	—	3087
Myrcénol primaire	1295	—	1422	—	1635	—	3007	—	3090
Myrcénal.....	1294	—	1423	—	1637	—	3010	—	3089
Myrcénol secondaire.....	1296	—	1410	—	1639	—	3013	—	3088
au lieu de, par exemple, pour :									
Octène.....	1296	—	1416	—	1642	—	3001	—	3080

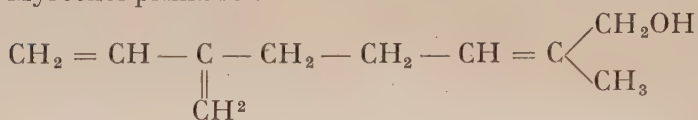
L'abaissement de la fréquence éthylénique (une seule raie à 1635-1634-1639 au lieu d'une raie à 1642 et une vers 1650) provient de la conjugaison de la double liaison terminale —CH=CH_2 avec la double liaison C=CH_2 .

CONCLUSIONS.

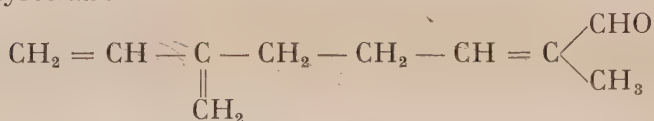
Les résultats obtenus semblent indiquer que les formules des composés étudiés sont :



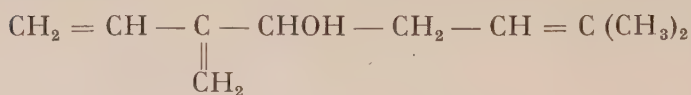
Myrcénol primaire :



Myrcénal :



Myrcénol secondaire :



CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de ces recherches peuvent être résumés de la manière suivante :

1° L'action oxydante de l'anhydride sélénieux sur l'alcool allylique se manifeste bien avec production d'acroléine, mais les rendements en aldéhyde sont très faibles. Les meilleurs rendements, qui en aucun cas n'ont dépassé 15 %, ont été obtenus en opérant soit en phase liquide, soit en phase vapeur, avec élimination immédiate de l'acroléine formée.

2° Le géraniol a été également oxydé par l'anhydride sélénieux avec production de citral, mais en très faible quantité ainsi que l'ont montré les dosages effectués. A, côté du citral, nous avons isolé des combinaisons séléniées jaunes, contenant environ 4,7 % de sélénium.

3° L'oxydation du Myroène par le même réactif nous a permis de montrer la formation :

a) d'un dérivé aldéhydique, le *Myrcénal*, souillé de petites quantités de cétones les *Myrcénones*. Des dérivés cristallisés, semicarbazone, dinitrophénylhydrazone ont été préparés. La nature aldéhydique du produit obtenu a été prouvée par son oxydation en un acide à même nombre d'atomes de carbone. Enfin son degré d'insaturation identique à celui du Myrcène, la conjugaison de deux des liaisons éthyléniques, ont été mis en évidence par des indices d'iode, des réactions de Diels, des expériences d'ozonisation, et enfin confirmés par le spectre Raman.

b) de deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, les *Myrcénols*, avec grande prédominance dans certaines fractions, ainsi que le montre l'écart séparant les points d'ébullition de l'alcool et de l'aldéhyde, d'un Myrcénol primaire. Leur existence a été montrée par des acétylations pyridinées et la préparation d'un ester acétique. La présence certaine d'un alcool primaire a été démontrée par son oxydation en Myrcénal. Comme dérivés cristallisés de ces alcools nous nous sommes adressé aux allophanates. Enfin, ainsi que pour l'aldéhyde, nous avons prouvé que ces dérivés hydroxylés avaient bien conservé dans leur formule le squelette du Myrcène.

Vu :

Paris, le 15 octobre 1937.

Le Doyen de la Faculté,

PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 44.
2. J. ALLARD, Thèse doctorat ès-sciences (Bordeaux 1933, N° 37).
3. C. F. H. ALLEN, *J. Amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 2955.
4. K. F. ARMSTRONG et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1650.
5. S. ASTIN, de V. MOULDS et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1901.
6. S. ASTIN, A. C. C. NEWMAN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1933, 391.
7. S. ASTIN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1934, 844.
8. Ph. BARBIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1901, **25**, 688.
9. Ph. BARBIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1901, **25**, 828.
10. Ph. BARBIER et R. LOCQUIN, *Ann. Chim.*, 1914, **2**, 400.
11. H. BAUER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1913, **48**, 507.
12. J. BERTRAM et E. GILDEMEISTER, *J. prakt. chem.*, 1896, **53**, 233 ; *J. prakt. chem.*, 1897, **56**, 507.
13. O. BLOT, Thèse de doctorat en pharmacie (Paris, 1932, N° 29).
14. A. BLUMANN et O. ZEITSCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1911, 44 2590.
15. E. BORWARDT et E. SCHWENK, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 1185.
16. L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908, **3**, 124.
17. S. N. CHAKRAVARTI et M. SWAMINATHAN, *J. indian. chem. Soc.*, 1934, **11**, 715.
18. L. M. CLARK, *J. Chem. Soc.*, 1927, 2805.
19. C. COURTOT et J. PIERRON, *C. R.*, 1929, **188**, 1501.
20. R. DELABY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 765.
21. R. DELABY et R. CHARONNAT, *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, **35**, 692; voir aussi : « Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses », 1936.
22. R. DELABY et S. GUILLOT-ALLÈGRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, **53**, 301.
23. R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**.

- 1716 ; voir aussi : Y. BREUGNOT. Thèse de doctorat en pharmacie (Paris, 1934, N° 20).
24. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1909, **5**, 879.
25. O. DIELS et K. ALDER, *Ann.*, 1928, **460**, 98 ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, **62**, 2087.
26. O. DIELS et K. ALDER, *Ann.*, 1929, **470**, 65.
27. O. DIELS et K. ALDER, *Ann.*, 1929, **470**, 88.
28. R. DULOU et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 356.
29. G. DUPONT, J. ALLARD et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, **53**, 599.
30. G. DUPONT, J. ALLARD et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, **53**, 869.
31. G. DUPONT et V. DESREUX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 422.
32. G. DUPONT et ZACHAREWICZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 533.
33. H. J. EMELEUS et H. L. RILEY, *Proc. roy. Soc. A*, 1933, **140**, 378.
34. C. J. ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, **26**, 157 ; 1908, **27**, 422 ; 1916, **36**, 215 ; 1926, **45**, 337.
35. C. J. ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, **26**, 167.
36. W. C. EVANS, J. M. RIDGION et J. L. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137.
37. C. H. FISHER, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 2056.
38. J. FLATAU et H. LABBÉ, *C. R.* 1898, **126**, 1725.
39. GILDEMEISTER et HOFFMANN, « Die Aterischen Ole » 3^e éd. I, 429.
40. J. GRANDIÈRE, Thèse de doctorat en pharmacie (Paris, 1923),
41. V. GRIGNARD et R. ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1925, **37**, 542 ; voir aussi : ESCOURROU, *Bull. Soc. chim. France*, 1928, **43**, 1091.
42. A. GUILLEMONAT, *C. R.* 1935, **200**, 1416.
43. A. GUILLEMONAT, *C. R.* 1935, **201**, 904.
44. A. GUILLEMONAT, *C. R.* 1937, **205**, 67.
45. C. D. HARRIES, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, **35**, 3259.
46. M. HENZE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, 750.
47. I. G. FARB, *A. G., B. P.*, 1931, 347.743.
48. JACOBSEN, *Ann.*, 1871, **157**, 234.
49. KELLER, *J. Amer. chem. Soc.*, 1897, **19**, 771.
50. KÖTZ et STECHE, *J. prakt. chem.*, 1924, **107**, 193.
51. G. LAGNEAU, *Ann. Fals et Fraudes*, 1933, **26**, 87.

52. J. LEBOUCC, Thèse de doctorat en pharmacie (Paris, 1930).
53. H. S. MAHAL, H. S. RAI et K. VENKATARAMAN, *J. chem. Soc.*, 1935, 866.
54. L. MONTI, *Atti Lincei*, 1933, **18**, 505.
55. E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 290.
56. C. MOUREU et G. MIGNONAC, *Bull. Soc. Chim. France*, 1920, **27**, 252 ; 1921, **29**, 98.
57. C. MOUREU et G. MIGNONAC, *Bull. Soc. Chim. France*, 1921, **29**, 100.
58. R. MÜLLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1668.
59. NAVE, *Parfums de France*, 1932, 168.
60. P. PIUTTI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1936, **66**, 276.
61. J. J. POSTOWSKI et B. P. LUGOWKIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1935, **68**, 852.
62. POWER et KLÉBER, *Pharm. Rundschau*, 1895, **13**, 60.
63. N. A. PRILEJAIEFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1910, **8**, 1273.
64. READ, *J. S. C. I.*, 1929, **48**, 786.
65. H. L. RILEY, *Scientific Journal of the Royal Colledge of Science*, 1935, **V**, 7.
66. H. L. RILEY et IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, *B. P.*, 1931, 354.798.
67. H. L. RILEY et N. A. C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2342.
68. H. L. RILEY, J. F. MORLEY et N. A. C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1875.
69. L. RUZICKA et M. STOLL, *Helv. Chim. Acta*, 1924, **7**, 272.
70. M. J. SAVARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1929, **45**, 398.
71. F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1890, **23**, 2965 ; 1891, **24**, 203.
72. F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1901, **34**, 3128.
73. F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1901, **34**, 3146.
74. F. W. SEMMLER et K. JONAS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1913, **46**, 1567.
75. F. W. SEMMLER et E. W. MAYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1911, **44**, 2011.
76. J. L. SIMONSEN, *The Terpenes* (Imprimé à Cambridge, 1931).
77. K. STEPHAN, *J. prakt. chem.*, 1899, **60**, 248.
78. J. TABUTEAU, *C. R.* 1935, **200**, 244.
79. F. TIEMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1898, **31**, 3329.
80. F. TIEMANN et F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1895, **28**, 2126.

81. F. TIEMANN et F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1895, **28**, 2130.
 82. F. P. TREADWELL, *Chimie Analytique*, t. II, p. 621.
 83. TRUCHET, C. R. 1933, **196**, 706.
 84. TRUCHET, C. R. 1933, **196**, 1613.
 85. E. URION, C. R. 1934, **199**, 363.
 86. A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, **43**, 854.
 87. T. A. WALLACE et W. R. G. ATKINS, *J. Chem. Soc.*, 1912, 1179.
 88. G. WIDMER, *Helv. Chim. Acta*, 1924, **7**, 59.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	11
PREMIÈRE PARTIE. — <i>Données rétrospectives relatives à l'action de l'anhydride sélénieux sur les composés organiques</i>	15
— Interprétation de la réaction	16
— Technique des oxydations par l'anhydride sélénieux	18
— Récupération de l'anhydride sélénieux	18
— Résultats de l'action oxydante de l'anhydride sélénieux sur les composés organiques	20
DEUXIÈME PARTIE. — <i>L'anhydride sélénieux réactif d'oxydation en chimie organique</i>	34
— Humidité	34
— Dosage du Sélénium	35
— Dosage du sélénium dans les matières organiques	36
TROISIÈME PARTIE. — <i>Oxydation de l'alcool allylique</i>	37
I. Oxydation en phase liquide	38
II. Oxydation en phase vapeur	42
III. Oxydation sous pression	46
IV. Conclusions	47
QUATRIÈME PARTIE. — <i>Action de l'anhydride sélénieux sur le Géraniol</i>	49
— Travaux antérieurs sur l'oxydation du Géraniol	50
— Choix d'une technique pour le dosage du Citral	53
— <i>Action de l'anhydride sélénieux sur le Géraniol</i>	57
Expérience type d'oxydation directe	58
Modifications apportées à l'expérience type	59
— <i>Recherches annexes</i>	61
— <i>Conclusions</i>	66
CINQUIÈME PARTIE. — <i>Produits d'oxydation du Myrcène</i>	67
<i>Chapitre I</i> : Myrcène et Myrcénol	67
<i>Chapitre II</i> : Myrcène employé	71
<i>Chapitre III</i> : Choix de la technique d'oxydation	74

<i>Chapitre IV</i> : Isolement des fractions contenant des dérivés hydroxylés et carbonylés.....	77
— 1 ^o Fractions précipitant par l'acétate de semicarbazide	79
— Acide citrylidène- α -cyanacétique	82
— 2 ^o Fractions ne précipitant pas par l'acétate de semicarbazide	84
— Technique des acétylations pyridinées.....	84
— Préparation d'un ester acétique.....	86
<i>Chapitre V</i> : Préparation et Constantes physiques des dérivés hydroxylés et carbonylés.....	88
— Technique de la préparation.....	88
— Résidus et fractions colorées en rouge.....	92
<i>Chapitre VI</i> : Constitution des dérivés hydroxylés et carbonylés	93
A. Recherche des doubles liaisons conjuguées.....	94
1 ^o Indice d'Iode	94
2 ^o Réaction de Diels.....	96
3 ^o Ozonisation	98
B. Caractérisation du Carbonyle.	
Myrcénal et Myrcénones.....	100
1 ^o Dinitro-2-4-phénylhydrazone	101
2 ^o Myrcénal et acide myrcénique	101
3 ^o Myrcénones	103
C. Caractérisation des Hydroxyles.	
Les Myrcénols	104
1 ^o Allophanates	104
2 ^o Myrcénol primaire	105
3 ^o Myrcénol secondaire	107
<i>Chapitre VII</i> . — Spectrographie Raman.....	107
CONCLUSIONS	113
BIBLIOGRAPHIE	115

